This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

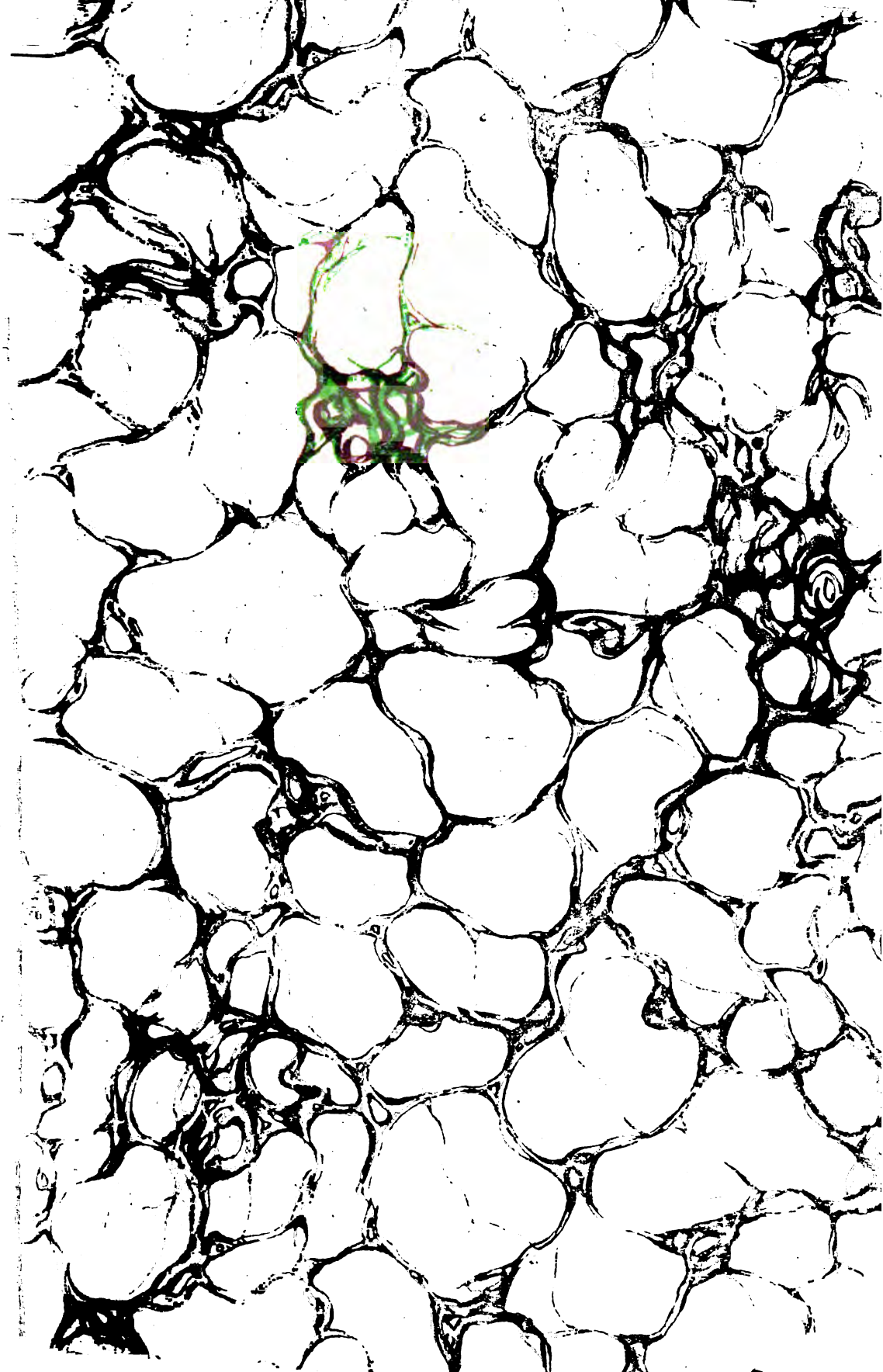
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

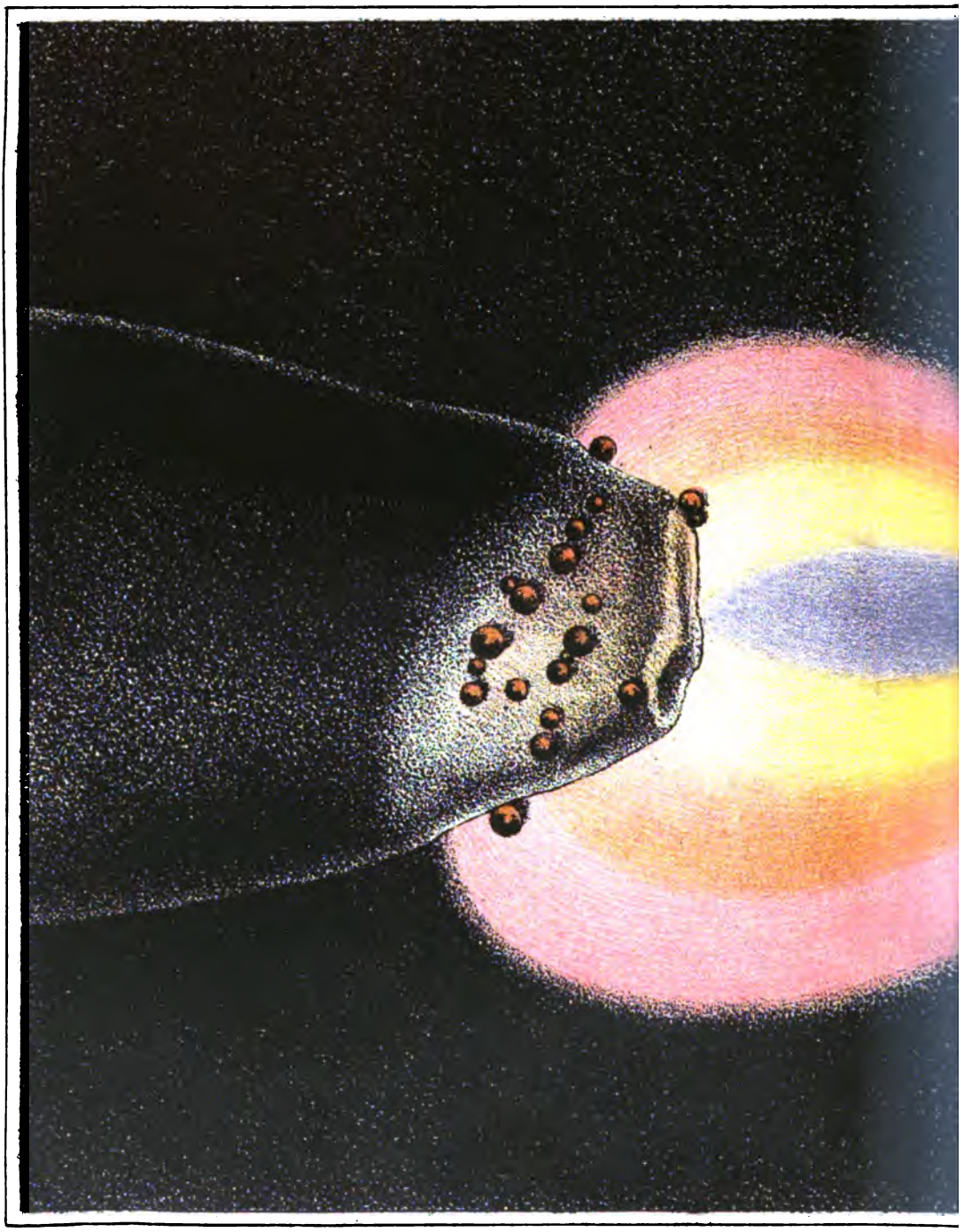
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Library
of the
University of Wisconsin





V. Ch. Dunod édit.

L'ARC VOLTAÏQUE

Imp. Monrocq, Paris.

Aspect des extrémités de deux charbons cylindriques entre lesquels jaillit un arc voltaïque à courant alternatif (charbons tendres à flamme).
(D'après les données de M. JEAN ESCARD).

LES

FOURS ÉLECTRIQUES

ET

LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

DU MÊME AUTEUR :

Les Phénomènes Radioactifs..... 3 francs

L'Arc voltaïque et ses applications.... ..... 1 fr. 50

LES

FOURS ÉLECTRIQUES

ET

LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

PAR

JEAN ESCARD

INGÉNIEUR,

DIPLOMÉ DU LABORATOIRE CENTRAL D'ÉLECTRICITÉ

DE LA SOCIÉTÉ INTERNATIONALE DES ÉLECTRICIENS

Préface de HENRI MOISSAN

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PARIS (VIe)

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49

1905

Tous droits réservés

109388
AUG 12 1907

TNJ
.ES1

696974

PRÉFACE

Michelet a pu dire avec raison : « L'Angleterre est une île. Vous connaissez son histoire ». Mais, au point de vue moderne, il aurait pu ajouter : « Cette île possède en abondance des mines de charbon de terre. » Il y a un siècle, la France et l'Angleterre méprisaient également la houille. Aujourd'hui cette pierre noire alimente la machine à vapeur qui agrandit et transforme l'industrie et qui mélange toutes les races, de même qu'elle écrase et réunit le fer sous le marteau-pilon.

De sorte qu'actuellement l'abondance des gisements de houille et leur proximité auprès des moyens de communication sont les grands facteurs de la force industrielle et commerciale des nations.

L'Angleterre voit avec appréhension ses réserves de charbon diminuer, et l'exploitation en profondeur des bassins houillers de la Westphalie, en 1875, a été pour l'Allemagne le point de départ d'une ère de prospérité industrielle.

Les États-Unis comptent sur leurs richesses de la Pensylvanie, et du Texas pour devenir plus tard les propriétaires indiscutés de la grande industrie.

Et parmi toutes les richesses de la Chine, aucune n'attira

autant l'attention de l'Europe et du Japon que ses grands gisements de houille.

Nous devons reconnaître, il est vrai, que cette machine à vapeur, qui a donné à l'homme une prise plus forte sur la nature, consomme des quantités toujours croissantes de charbon et n'en rend pas le dixième en énergie utile. De sorte qu'en présence de cette ogresse qui dévore les richesses géologiques accumulées par les siècles passés, on a cherché depuis longtemps à utiliser les forces de la nature. Mais, jusqu'au jour où la machine dynamo-électrique, grâce au perfectionnement de Gramme, est devenue véritablement industrielle, tous ces efforts furent dépensés inutilement.

Aujourd'hui, nous assistons aux premiers essais pratiques tentés dans cette voie. Et, pour ceux qui en comprennent l'importance, le spectacle est grandiose. Les difficultés qui tenaient à l'insuffisance de la machine dynamo ont été rapidement surmontées. Il ne s'agissait ici que d'utiliser l'intelligence de l'homme et l'habileté du mécanicien. De plus, c'est par suite de tâtonnements successifs et en s'adressant à des machines, dont la puissance croissait lentement, que tous ces perfectionnements ont pu être réalisés.

Mais, lorsqu'il s'est agi de traiter avec la force brutale du torrent ou de la chute d'eau, les déboires ont été nombreux.

Le nom pittoresque de « houille blanche » donné à l'eau du torrent n'a pas suffi pour lever toutes les difficultés. Canaliser une masse d'eau pour que sa chute produise un travail utilisable dans une turbine, éviter le sable qu'elle entraîne, se placer non loin d'un glacier de façon à obtenir un débit constant, éviter les avalanches dans les montagnes et les débâcles, l'hiver, dans les cours d'eau, avoir assez d'eau l'été et ne pas en avoir trop à la fonte des neiges, disposer l'usine à une grande altitude, ou amener le courant alternatif de très loin, utiliser cette force sous forme de chaleur ou sous forme de travail, la diviser et la subdiviser encore, tout

cela formait un problème complexe, comprenant au début bien des inconnues. Cependant toutes ces questions ont été résolues. Et rien n'est plus impressionnant que d'entrer dans un grand hall où glissent, comme des ombres, quelques ouvriers épars et où travaillent le plus souvent silencieusement les courants électriques les plus intenses. Les progrès realisés sont très beaux, et cependant les efforts sont récents. Mais cette industrie toute jeune doit se garder de jalouser son aînée, et les quelques centaines de milliers de chevaux qu'elle met en œuvre ne peuvent être comparés à la force que nous verse la houille dans nos machines fixes et mobiles.

Seulement, la domestication des forces naturelles soulève un grand problème. Aujourd'hui nous utilisons l'eau du fleuve ou du torrent; demain, peut-être, qui sait si nous ne pourrons pas utiliser la force des marées ou la chaleur solaire.

Le progrès appelle le progrès. Les premiers essais poursuivis sur ce sujet ne sont encore qu'à leur début. N'oublions pas que la pile à colonne de Volta nous a conduits à la puissante dynamo de 5.000 *chevaux.*

Aussi est-il indispensable de fixer, nous pourrions dire au jour le jour, les essais tentés dans cette voie par une légion de chercheurs.

M. Escard a patiemment réuni les documents qui touchent à l'utilisation de la chaleur par les courants électriques. Il a envisagé la question dans toute son ampleur, et je suis heureux de présenter au public ce nouvel ouvrage sur les fours électriques.

Après une étude générale de l'arc voltaïque et de ses propriétés, M. Escard classe les différents fours électriques. Il décrit d'abord les appareils de laboratoire et indique les réactions qu'ils peuvent fournir. A ce propos il passe en revue les différentes variétés de carbone, puis aborde l'étude des carbures métalliques. Il décrit alors l'industrie du carbure de calcium et de l'acétylène.

Il passe ensuite à la préparation industrielle si intéressante de l'aluminium produit par électrolyse, puis à la préparation des alliages réfractaires, et traite à ce sujet avec détails l'électro-sidérurgie. Il aborde ensuite l'étude de la préparation du silicium et des siliciures au four électrique, industrie entièrement nouvelle et qui a déjà donné d'importants résultats. Enfin, dans un dernier chapitre, il nous fournit des détails sur l'application de l'arc voltaïque à la soudure électrique et au travail des métaux.

Ce livre est écrit d'une plume alerte, la bibliographie en est soignée, de nombreuses figures en illuminent le texte.

Peut-être le départ entre les appareils qui ont donné des résultats certains et ceux qui sont restés à l'état de projet n'est-il pas suffisant; mais nous estimons qu'il était difficile de faire mieux dans une industrie sans cesse en progrès et sans cesse aussi en continuelle transformation.

Tel qu'il est, nous sommes convaincu que cet ouvrage rendra de grands services aux savants et aux industriels.

Henri MOISSAN,

Membre de l'Institut,
Professeur à l'Université de Paris.

INTRODUCTION

Aucune science n'a marché plus rapidement vers le progrès que la science électrique : après avoir pris naissance, il y a un siècle à peine, des belles recherches de Volta, elle a su se perfectionner de jour en jour, devenir peu à peu une partie importante de la Physique, se constituer enfin elle-même à l'état de science pure, et enrichir l'industrie, le commerce et les arts de ses nombreuses découvertes.

Les recherches effectuées par Davy sur l'arc électrique, il y a cent ans, reçoivent aujourd'hui des applications sans nombre : ces applications sont réalisées au moyen du *four électrique*, qui nous permet d'obtenir des températures auxquelles rien ne résiste et qui, resté longtemps confiné aux recherches du laboratoire, a pénétré dans les foyers industriels. Les applications de l'électricité ne se bornent plus aujourd'hui à la téléphonie et à la télégraphie; non seulement l'électricité est entrée dans le domaine de la mécanique, mais aussi elle s'est alliée à la chimie en donnant naissance à deux sciences nouvelles : *l'électro-chimie* et *l'électro-métallurgie*.

Les progrès effectués par ces deux sciences sont évidents depuis quelques années, mais il est bien inutile d'ajouter qu'elles ne sont encore que dans l'enfance et que les découvertes qu'elles amèneront rapidement contribueront à étendre nos connaissances et à les mener vers un but utilitaire.

« Pour vivre, il faut progresser, disait récemment J.-W. Richards, et toute science qui ne se conforme pas à cette règle est une science morte. » Ce savant a montré que si nous voulons que l'électro-chimie et l'électro-métallurgie progressent, il est nécessaire qu'elles suivent les voies qui l'amèneront à ce résultat. L'électro-chimie peut progresser tout d'abord par la découverte de faits nouveaux, qui sont pour ainsi dire la clé de voûte de la progression de cette science. Ces faits nouveaux ne devront pas rester cachés, mais au contraire être bien mis en évidence par ceux qui les découvriront, comme l'ont fait les Davy, les Faraday, les Bunsen, les Moissan, les Van t'Hoff, et bien d'autres savants. L'enseignement de l'électro-chimie devra acquérir une place plus importante que celle qui lui a été attribuée jusqu'ici. Une connaissance plus complète des lois conduisant aux faits nouveaux nous mettra à même de juger ce qui a été fait et ce qui reste à faire : l'électro-chimiste ne doit pas simplement se confiner dans l'étude de sa science ; il est de toute rigueur qu'il soit un penseur, capable d'analyser et par suite de déduire de ses recherches ce qu'il y aura de mieux à faire pour étendre le domaine de l'électro-chimie ; il pourra de cette façon découvrir des lois ayant échappé à d'autres et rendre ainsi les plus grands services à la science.

Mais la science ne doit pas simplement être un code de faits observés : elle doit chercher à appliquer de suite ce qu'elle a découvert, faisant ainsi bénéficier l'industrie et la civilisation des nouvelles ressources qu'elle sait leur apporter.

Si nous voulons réaliser de réels progrès, il faut enfin augmenter la littérature des faits scientifiques en ne gardant pas exclusivement pour soi ce qui a été découvert, à la manière des alchimistes, mais en la propageant et en invitant tous ceux qui désirent la connaître à se mettre au courant des récentes découvertes. Un livre bien écrit sur un sujet choisi et spécial est d'une valeur inappréciable, car il permet à ses lecteurs de connaître à fond une question qui mérite d'être étudiée. Ces conceptions de J.-W. Richards sont bien propres à éveiller en nous le sentiment du progrès et de l'avenir réservé à la science

électro-chimique ; elles nous montrent le lien étroit qui doit unir le savant et l'industriel, la science pure et la science appliquée.

Bien que ne datant que de vingt ans à peine, les industries électro-chimiques ont atteint en France et à l'étranger un développement considérable. L'appareil fondamental qui leur sert de base est le *four électrique*. Depuis longtemps on avait cherché à utiliser la chaleur énorme produite par l'arc électrique : des essais nombreux avaient été faits dès le milieu du dix-neuvième siècle, mais ils n'avaient donné aucun résultat. Si le four électrique a pour ainsi dire existé dès la découverte de Davy, ce n'est que depuis les recherches d'un savant français, M. Moissan, que l'on a pu réaliser de nouvelles préparations, créer des industries jusque-là ignorées, perfectionner en un mot la plupart des industries chimiques et métallurgiques.

Lorsqu'on entreprend l'étude théorique du four électrique, deux choses sont à envisager : son rendement thermique et son rendement quantitatif ; ces deux coefficients personnifient l'effet utile d'un four. Le rendement thermique sera d'autant plus grand que la chaleur consommée à l'intérieur sera plus rapprochée de la puissante électrique équivalente, fournie par le courant, et que la chaleur utilisée à produire les réactions diverses dans le four se rapprochera de celle qui est consommée à l'intérieur.

Quant au rendement quantitatif, on peut dire qu'il est d'une très grande importance, car tout industriel, tout métallurgiste aura à cœur de connaître la quantité de matière que lui fournit l'unité d'énergie ou, inversement, la dépense d'énergie occasionnée par l'unité de matière. Pour qu'un four électrique ait un rendement quantitatif maximum, il faut que l'énergie dépensée soit en rapport avec la réaction chimique qui doit s'y opérer ; car si l'énergie n'est pas suffisante, les réactions ne se produiront pas complètement ; si au contraire, la puissance mise en jeu est trop grande, elle se dépensera en pure perte à échauffer inutilement les parties constituantes du four, voire même à dissocier le produit qui vient de prendre naissance.

Il nous est facile de voir que le four électrique a passé aujourd'hui la période d'expérience ; à l'époque où Siemens présentait au Congrès de Londres son four électrique à creuset, on regardait comme un fait extraordinaire de pouvoir liquéfier en peu de minutes quelques kilogrammes d'acier; on pensait alors que les applications de cet appareil en resteraient là ; on comprend facilement cette idée, étant donné qu'à cette époque la machine dynamo n'existait que de nom et que les rendements étaient très mauvais. Aujourd'hui il n'en est plus de même, le four électrique est un véritable appareil métallurgique pouvant produire la réduction, la fusion et l'affinage de presque tous les métaux et effectuer des coulées d'acier de première qualité allant jusqu'à plusieurs milliers de kilogrammes.

C'est surtout dans le but de montrer le rôle industriel du four électrique que nous avons écrit cet ouvrage. Dans un premier chapitre, nous mettons le lecteur au courant des principes d'électro-thermie et des appareils qui permettent de produire par le passage du courant à travers une lame de platine des chaleurs intenses, pouvant être utilisées pour la calcination et l'analyse des produits industriels. Après lui avoir rappelé les recherches effectuées par Davy sur l'arc voltaïque et les phénomènes se rattachant à cette découverte, nous donnons la classification des principaux fours industriels, qui ont soit un intérêt historique soit un but général, nous réservant de décrire les fours destinés à des fabrications spéciales dans un chapitre suivant. L'industrie du carbure de calcium et de l'acétylène est déjà trop connue pour que nous nous y attachions longuement.

Trois chapitres sont à recommander à l'attention du lecteur : tout d'abord celui qui concerne la fabrication industrielle des métaux dans le four électrique ; ce n'est que depuis très peu de temps que le four électrique est entré dans le domaine pratique de cette fabrication. Le second est relatif à l'électro-sidérurgie ; cette industrie nouvelle est aujourd'hui pratiquée d'une façon si parfaite qu'elle tend à supprimer le haut-fourneau ordinaire ; l'acier électrique possède des qualités que jamais on ne pourra obtenir avec le creuset. Enfin nous recomman-

dons tout particulièrement l'étude attentive du chapitre consacré aux industries spéciales; la baryte, le phosphore, l'alumine, le carborundum, le verre, le siloxicon, etc., sont autant de matières que l'on prépare aujourd'hui au four électrique avec la plus grande facilité.

Le dernier chapitre, qui traite de la soudure électrique, se rattache intimement à l'électro-métallurgie, et c'est pour cela que nous avons cru utile de terminer notre ouvrage par quelques considérations sur les nouveaux perfectionnements attachés à la soudure et au travail des métaux par l'électricité.

Le but qui nous a guidé dans notre travail était de mettre dans la main des ingénieurs et des industriels un ouvrage qui puisse complètement les renseigner sur ce qui a été fait jusqu'ici dans l'industrie électro-thermique, de manière à leur montrer ce qu'il leur reste encore à entreprendre. C'est pour cette raison que nous n'avons attaché qu'une importance secondaire à la fabrication électro-thermique du carbure de calcium et de l'aluminium, qui ont été déjà décrites dans un grand nombre d'ouvrages. Nous avons voulu mettre au net la question des fours électriques en faisant une œuvre nouvelle qui n'avait point encore été tentée.

Jean Escard.

LES

FOURS ÉLECTRIQUES

ET LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

CHAPITRE PREMIER

PHÉNOMÈNES ÉLECTROTHERMIQUES CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE. — FOURS ÉLECTRIQUES A LAME MÉTALLIQUE RÉSISTANTE

Transformation de l'énergie électrique en énergie thermique. — Chauffage électrique. — Fours électriques tubulaires à fil de platine pour laboratoire. — Recherches de M. Charpy. — Fours électriques à lame de platine. — Fours Heraeus. — Fours horizontaux. — Fours verticaux Holborn. — Avantages des fours électriques tubulaires. — Calcination et analyse des substances organiques à l'aide des fours tubulaires. — Mesure de la température des fours électriques.

Transformation de l'énergie électrique en énergie thermique. — L'étude de l'énergie et son introduction dans les différentes sciences a pour point de départ les travaux de Joule et Favre sur la transformation possible du travail en chaleur; ces physiciens établirent par des expériences le lien intime qui lie la chaleur et le travail, et ces principes furent étendus aux autres formes sous lesquelles l'énergie nous apparaît; Th. Young employa le premier ce mot *énergie* pour désigner les différentes forces. L'énergie nous apparaît sous quatre formes principales : l'énergie mécanique (ou travail), l'énergie thermique, l'énergie chimique et l'énergie électrique. Il y a vingt ans, ces forces n'étaient nullement considérées comme pouvant se remplacer l'une l'autre, elles étaient tout à fait distinctes : on sait aujourd'hui qu'elles se transforment avec la plus grande facilité et que, si l'une d'elles vient à dispa-

raître, ce n'est que pour faire place à une autre. Ce principe de *la conservation de l'énergie* est le guide des théories modernes.

Il nous est, du reste, très facile de nous rendre compte qu'elles sont équivalentes : en effet, l'*énergie thermique* se transforme avec la plus grande facilité en énergie mécanique dans les machines à vapeur, les moteurs à gaz ou à pétrole; en énergie chimique, en facilitant les différentes réactions que produisent les corps par leur combinaison ou leur décomposition. L'*énergie mécanique* se transforme en chaleur dans le choc des corps, les frottements. L'*énergie chimique* se transforme en énergie mécanique par l'intermédiaire de l'énergie calorifique; en énergie thermique dans la plupart des combinaisons chimiques. L'*énergie électrique*, nouvelle venue, est la plus précieuse de toutes, car elle se transforme avec la plus grande facilité en toutes les autres formes de l'énergie, et réciproquement toutes les autres formes de l'énergie peuvent facilement se transformer en énergie électrique.

Ainsi l'énergie vit pour ainsi dire toujours; elle ne peut pas disparaître, mais seulement se transformer, en donnant naissance à une quantité d'énergie équivalente à celle qui a été transformée : *l'énergie ne peut être ni détruite ni créée.* Au point de vue qui nous occupe, nous devons surtout remarquer l'intérêt qu'il y a à transformer l'énergie électrique en énergie thermique: tandis que chaque fois que l'on transforme une forme de l'énergie en une autre, il y a toujours une partie de la première qui se dépense en pure perte en énergie thermique, cela devient au contraire un avantage lorsqu'on a pour but de transformer l'énergie électrique en énergie thermique, car alors cette transformation s'effectue intégralement.

Force électromotrice d'un courant. — Intensité. — Résistance. — Puissance. — Nous savons que tout courant électrique traversant un fil métallique est caractérisé par deux facteurs principaux : la force électromotrice du courant (f. é. m.) et la résistance du fil; de ces deux valeurs dépend l'intensité du

courant. La *f. é. m.* ou *différence de potentiel* peut être comparée à la différence de niveau de deux réservoirs placés à des hauteurs différentes, et la *résistance* à l'opposition créée par le frottement de l'eau contre les parois d'une conduite joignant ces deux réservoirs ; il est clair que l'*intensité*, c'est-à-dire la quantité de liquide débitée dans un temps donné, sera d'autant plus élevée que la différence de niveau sera plus grande et le frottement plus petit. Le produit de l'intensité par la différence de hauteur des réservoirs sera la *puissance* de la chute. Ainsi une chute d'eau tombant d'une hauteur de 10 mètres et débitant 2 litres d'eau par seconde aura une puissance représentée par le nombre 20. Pareillement un courant ayant une f. é. m. représentée par le nombre 10 et une intensité représentée par le nombre 2 aura une puissance de 20 unités.

Unités électriques. — Pour désigner ces différentes valeurs, on a choisi des unités dont les noms proviennent généralement des grands savants qui ont le plus contribué aux découvertes de la science électrique : l'unité de f. é. m. est le *volt;* l'unité d'intensité est l'*ampère*, et l'unité de puissance le *watt*. Quant à l'unité de résistance, qui caractérise uniquement le conducteur dans lequel circule le courant, elle a reçu le nom d'*ohm*. Pour donner une idée de cette grandeur, il nous suffit d'indiquer qu'un fil de cuivre recuit de 50 mètres de longueur et de 1 millimètre de diamètre, a une résistance de 1 ohm environ. La résistance d'un fil métallique croît proportionnellement à sa longueur et en raison inverse de sa section : elle est en outre proportionnelle à un certain coefficient que l'on appelle *résistivité* et qui représente la résistance d'un fil de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section. Voici sa valeur pour quelques métaux et alliages :

Argent recuit	0,01492
Cuivre recuit	0,01584
Aluminium recuit	0,02889
Zinc comprimé	0,05580

Platine recuit	0,08981
Fer recuit	0,09636
Nickel recuit	0,12356
Maillechort	0,20760
Acier au manganèse	0,75000
Ferro-nickel	0,78300

La résistance d'un fil est donnée par la formule suivante :

$$R = \frac{\rho l}{s},$$

dans laquelle l représente la longueur du fil, exprimée en mètres, s sa section en millimètres carrés, et ρ le coefficient de résistivité; R est la résistance du fil à calculer. Il convient d'ajouter que la résistance augmente avec la température; quand les limites de température ne sont pas très éloignées, cette variation peut se représenter par l'expression suivante :

$$R_\theta = R_0 (1 + a\theta),$$

dans laquelle R_θ représente la résistance du fil à $\theta°$, R_0 sa résistance à 0° et a le coefficient de variation avec la température.

Chaleur dégagée par un courant traversant un fil métallique. — Température des conducteurs. — Lorsqu'un courant électrique traverse un fil métallique, ce fil s'échauffe, d'après la loi de Joule, et la quantité de chaleur dégagée pendant un temps donné croît proportionnellement à la résistance de ce fil et au carré de l'intensité :

$$q = \frac{R \times I^2 \times t}{9,81 \times 425} \text{ grandes calories,}$$

la grande calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1 kilogramme d'eau de 0° à 1°. Quant à la température des conducteurs, elle croît proportionnellement à l'intensité du courant, comme nous le verrons plus loin.

Principales unités mécaniques et thermiques. — Comme dans le cours de cet ouvrage nous aurons souvent à invoquer les unités mécaniques et thermiques, nous croyons utile de mettre sous les yeux du lecteur le tableau suivant[1], qui contient les principales unités de travail, de puissance et de chaleur :

Travail :

1° Kilogrammètre.
2° Joule = 0 kgm., 102 (1 kilogrammètre = 9 joules, 81).
3° Watt-seconde = 1 joule = 0 kgm., 102.
4° Watt-heure = 367 kilogrammètres.
5° Kilowatt-heure = 367.000 kilogrammètres.
6° Cheval-heure = 270.000 kilogrammètres.

Puissance :

1° $\frac{\text{Kilogrammètre}}{\text{seconde}}$.

2° Watt $= 1 \frac{\text{joule}}{\text{seconde}} = 0 \frac{\text{kgm.}}{\text{seconde}}$, 102 = 0 chev. vap., 00136

3° Kilow. = 1.000 w. = 1.000 $\frac{\text{joules}}{\text{secondes}} = 102 \frac{\text{kgm.}}{\text{seconde}}$ = 1 ch.-vap., 36.

4° Cheval-vapeur = 75 $\frac{\text{kgm.}}{\text{seconde}}$ = 736 watts = 0 kw , 736.

Chaleur :

1° Calorie = 0 kgm., 496 = 4 joules, 18.
2° Joule = 0 cal., 24,

Ces quelques notions étant rappelées, passons maintenant en revue les principaux appareils qui ont été imaginés pour le chauffage électrique, appareils qui sont basés sur la transformation de l'énergie électrique en énergie calorifique, obtenue par le passage du courant dans des conducteurs de faible diamètre ou de haute résistivité.

Chauffage électrique. — Classification des appareils. — En mettant à part les appareils qui utilisent l'arc électrique et que nous étudierons dans un chapitre spécial, on peut classer les appareils de chauffage de la façon suivante : 1° Appareils

1. Voir l'*Électricité Industrielle* par Paul Janet. — Gauthier-Villars, Paris, 1903.

utilisant des résistances métalliques; 2° appareils utilisant des résistances diverses; 3° appareils utilisant des lampes à incandescence. Les appareils qui utilisent des résistances métalliques comprennent ceux qui sont constitués soit par des fils métalliques nus, soit par des fils métalliques enrobés, soit enfin par des dépôts métalliques. Les appareils qui utilisent des résistances diverses comprennent ceux qui sont constitués soit par des résistances placées à l'air libre ou dans le vide, soit par des résistances liquides.

Fig. 1. — Montage des résistances dans les appareils de la Gold Car Heating C°.

Appareils utilisant des résistances métalliques en fils nus. — L'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft fabrique des appareils qui sont destinés au chauffage des liquides et dans lesquels les résistances sont constituées par un fil nu enroulé, avec interposition de feuille d'amiante, sur la paroi interne d'un récipient à double enveloppe ; les principaux appareils que fabrique cette Société sont : des bouilloires permettant de porter un litre d'eau à sa température d'ébullition en vingt minutes seulement ; des filtres à café se composant de deux récipients : la bouilloire à eau et le filtre proprement dit ; au moyen d'un agencement automatique, le courant est arrêté dès que toute l'eau est passée dans le filtre.

Afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau sur les glaces des devantures de magasins, la même Société construit des appareils de chauffage très simples, composés d'un rhéostat, qui produit l'évaporation de l'eau au fur et à mesure qu'elle tend à se con-

denser. De même, pour certains usages industriels, elle construit des chaudrons de différentes capacités, munis de deux séries de résistances et dont la première peut être mise facilement hors circuit ; on peut obtenir de cette manière deux températures différentes. Elle fabrique également des radiateurs de tramways dont les résistances, maintenues toujours tendues par un dispositif très ingénieux, malgré les phénomènes de dilatation qui se produisent, sont enfermées dans une enveloppe protectrice en tôle perforée.

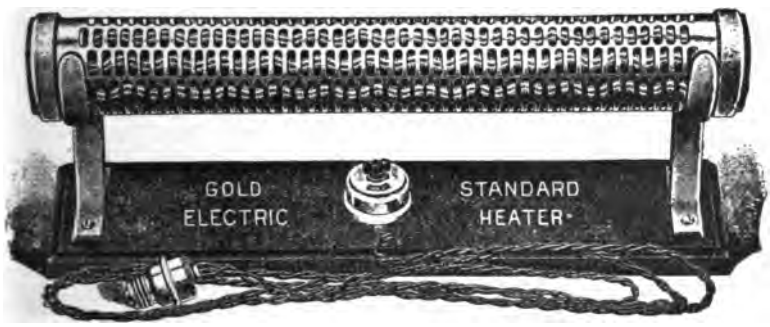


FIG. 2. — Appareil portatif de chauffage de la Gold Car Heating C°, monté sur support avec son interrupteur et sa prise de courant.

La Gold Car Heating C° de New-York et Chicago construit des appareils de chauffage électrique dans lesquels la résistance est constituée par un alliage spécial dont la composition est tenue secrète, mais qui, bien entendu, a une haute résistivité ; en outre cette résistance ne se modifie pas avec le temps ; l'alliage est étiré en fils enroulés sous forme de boudins. Afin de favoriser les mouvements de convection, les boudins sont placés, comme l'indique la figure 1, sur des tiges d'acier rond de 5 à 6 millimètres de diamètre, recouvertes préalablement d'un émail isolant, déposé à la température de 200°. Les supports sont fixés par leurs deux extrémités à des blocs de porcelaine ; les boudins sont reliés à ces blocs qui portent des parties métalliques servant également à grouper ensemble plusieurs ré-

sistances. On adopte pour unir les éléments des systèmes de montages qui varient avec les usages auxquels on destine ces appareils.

Dans les voitures de tramways, on emploie différents types de radiateurs : certains de ces appareils sont placés sur la partie du panneau de la voiture située sous les sièges ; les résistances sont placées dans une boîte en fonte dont le fond est garni d'amiante et dont la face antérieure est fermée par une plaque ajourée ; les côtés verticaux sont constitués par des pièces isolantes de porcelaine servant à soutenir les résistances. Dans une voiture de $7^m,50$ de longueur, on a besoin de six de ces appareils pour la chauffer convenablement : le courant est amené par le trolley, et l'on peut régler son intensité de manière à obtenir des températures très différentes. La figure 2 représente un appareil portatif composé d'une résistance de même forme montée sur support et muni de son interrupteur et de sa prise de courant.

Fer à souder électrique. — M. Fouché, de Paris, construit des fers à souder électrothermiques qui présentent l'avantage de supprimer les dangers d'incendie provenant du chauffage au gaz et à l'essence de pétrole ; ce fer comprend trois parties : 1° une boîte à charnière avec son manche et sa prise de courant ; 2° un bloc électrothermique ; 3° une tige cylindro-conique constituant le fer à souder proprement dit et chauffée par le bloc électrothermique. C'est le bloc qui constitue l'organe essentiel : il est formé par un ensemble de résistances métalliques isolées par du mica et entourées d'amiante ; les résistances s'échauffent par le passage du courant et communiquent à la tige cylindro-conique la température nécessaire pour obtenir la fusion de la soudure.

L'emploi des fers à souder chauffés à l'aide du courant électrique commence à se répandre dans les ateliers, car ils ont l'avantage d'être prêts beaucoup plus rapidement que les fers ordinaires et de réduire notablement les dangers d'incendie ; la figure 3 représente le mode de construction d'un fer destiné

à être branché sur un circuit d'éclairage quelconque au moyen de deux fils souples; la pièce de cuivre C, improprement appelée fer à souder, est réduite en diamètre sur une partie de sa longueur, de manière à loger l'enroulement du fil limité par deux rondelles de fer R et R'. Cet enroulement comprend deux couches de fil de fer de $0^{mm},5$: la première est isolée du cuivre par une feuille de mica; une deuxième épaisseur de mica la sépare de la seconde couche, et enfin une troisième épaisseur de mica et une feuille d'amiante recouvrent l'ensemble de l'enroulement, qui est de plus protégé par une

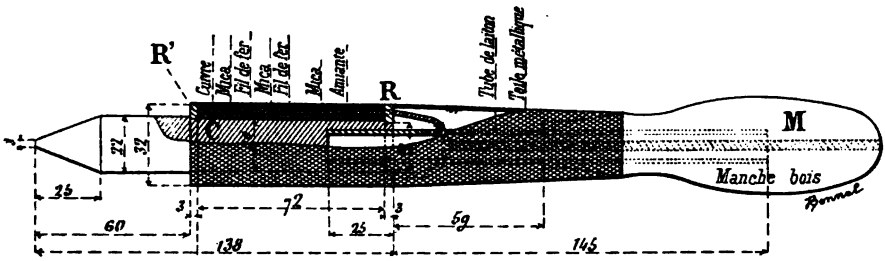


FIG. 3. — Fer à souder électrique.

garniture en métal perforé; les deux extrémités de l'enroulement passent par deux trous percés dans la rondelle R, et sont reliées aux deux fils souples traversant le manche M qui est en bois; celui-ci est fixé au cuivre par un tube de laiton percé de trous afin de dissiper la chaleur et de permettre le passage des fils.

Appareils utilisant des fils métalliques enrobés. — La Société du Familistère de Guise (Aisne) construit des appareils de chauffage dans lesquels la résistance, constituée par des fils métalliques, est fixée contre une plaque métallique très conductrice de la chaleur, au moyen d'un verre spécial; la chaleur produite se transmet à la plaque à travers l'isolant; l'intérêt que présentent ces appareils provient des nombreuses difficultés pratiques qu'il y a à trouver un verre à la fois isolant au point de vue électrique, tout en étant aussi bon conducteur

de la chaleur que possible : en résumé, il fallait pour obtenir de bons appareils, satisfaire aux exigences suivantes :

1° La plaque doit avec une grande conductibilité calorifique et adhérer d'une façon parfaite au verre isolant; le verre spécial constituant cet isolant doit être aussi élastique que possible, afin que les dilatations et les contractions répétées, occasionnées par le passage et la rupture du courant, soient impuissantes à occasionner des craquelures qui mettraient en contact le fil de la résistance et la plaque conductrice ;

2° Le point de fusion du verre isolant doit être aussi élevé que possible, afin que celui-ci ne puisse fondre sous l'action d'un courant d'intensité anormale amenant la résistance à la température du rouge ; de plus le verre doit être conducteur de la chaleur et constituer en même temps un parfait isolant électrique, afin de transmettre à la plaque de métal la presque totalité de la chaleur produite, et aussi pour que l'appareil de chauffage puisse supporter des tensions assez élevées ;

3° Le fil constituant la résistance doit être parfaitement noyé dans le verre et être aussi rapproché que possible de la plaque métallique, tout en étant suffisamment isolé. Le coefficient de dilatation du fil métallique doit être sensiblement le même que celui du verre employé; enfin, il est absolument indispensable que la couche de verre ne contienne aucune bulle d'air capable de produire des craquelures dans l'isolant par la dilatation.

Les procédés qu'emploie cette Société répondent à ces exigences ; de plus quelques détails de construction rendent encore plus intéressants leurs appareils; c'est ainsi que le côté extérieur de la plaque métallique est garni de nervures très minces, afin d'augmenter la surface radiante. La résistance de l'isolant est voisine de celle du verre; comme celle-ci, elle diminue au fur et à mesure que la température s'élève, mais elle est toujours plus que suffisante pour assurer le bon isolement du fil avec des tensions électriques de 250 volts environ; son point de fusion varie entre le rouge naissant et le rouge ce-

rise, c'est-à-dire entre 800° et 900°; sa composition est telle que son élasticité se rapproche très près de celle de la fonte; il se prête de plus très bien aux mises en marche et arrêts répétés.

Les résistances sont des fils recourbés en forme de sinusoïde, afin de diminuer dans la plus grande mesure possible les effets de la dilatation linéaire; le métal employé peut être du ferronickel, du platine ou du fer. Afin de ne pas atteindre une température trop élevée qui pourrait détériorer le verre, les résistances ont été calculées de façon que le passage du courant ne produise pas un échauffement supérieur à 300° ou 450°. Ainsi, dans les appareils où la plaque est maintenue à 250°, l'échauffement du fil ne dépasse pas 300°.

Fig. 4. — Calorifère électrique.

Parmi les nombreux appareils construits d'après ces données, nous pouvons mentionner : les chauffeuses-appliques, destinées au chauffage des petits locaux, qui se placent contre le mur, n'occupant ainsi qu'un emplacement très restreint ; les calorifères portatifs (*fig.* 4) qui comportent généralement deux circuits, disposition qui permet de ne faire fonctionner qu'une moitié de l'appareil, lorsque celui-ci a atteint sa température normale ; les appareils de cuisine, tels que chauffe-plats, grils, réchauds, cuisinières, etc.

L'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft construit également des appareils de ce genre, dans lesquels les résistances sont

constituées par des fils métalliques enrobés dans un émail isolant qui les tient fixées sur une plaque métallique très bonne conductrice de la chaleur.

Appareils utilisant des résistances constituées par des dépôts métalliques. — Le mode de construction de ces appareils consiste à appliquer sur un support isolant des bandes de métaux précieux, principalement d'or et de platine, n'ayant que 1/500 à 1/4000 de millimètre ; cette couche, dont la largeur et la longueur varient suivant la tension du courant et la puissance à fournir, est appliquée sur l'isolant à l'aide de fondants comme les peintures d'or sur la porcelaine. Le support isolant peut varier comme composition selon la température demandée : c'est ainsi qu'il est constitué par un émail spécial, lorsque la température est au-dessous de 250°, et par du mica pour des températures voisines du rouge sombre. Il absorbe très peu de chaleur, étant donnée sa légèreté, et il la transmet rapidement et intégralement aux corps à chauffer. Le métal précieux peut être également déposé sous forme d'un large ruban conducteur fixé sur l'émail isolant.

Lorsqu'on désire chauffer des vases ayant une capacité supérieure à un litre, l'appareil comporte deux circuits disposés de manière à pouvoir opérer de quatre façons différentes. Ainsi on dispose :

1° Deux circuits en parallèle, lorsqu'on veut obtenir un chauffage intense ;

2° Un seul circuit au fond de l'appareil, lorsqu'on veut obtenir un chauffage moyen ;

3° Un seul circuit sur le côté, lorsqu'on veut obtenir un chauffage plus faible ;

4° Deux circuits en série, lorsqu'on veut obtenir un chauffage lent en veilleuse.

On peut très facilement arriver à ces résultats, grâce à un dispositif simple permettant de grouper les deux circuits comme nous venons de l'indiquer.

Nous devons ajouter que M. Heraeus a inventé une nou-

velle matière destinée à être employée comme résistance dans les appareils de chauffage par l'électricité. Son idée consiste à déposer un corps conducteur en couche mince sur une matière isolante ; mais, au lieu de faire ce dépôt sur les appareils eux-mêmes, on se sert comme supports de baguettes cylindriques pouvant avoir des dimensions quelconques ; on peut, en modifiant convenablement l'épaisseur de la couche conductrice et le diamètre du support, faire varier la résistance dans de grandes limites. M. Heraeus emploie des baguettes de porcelaine dont le diamètre est variable, et qu'il recouvre d'un émail spécial appelé par lui *émail conducteur en platine-silicium*. On peut monter ces baguettes entre des griffes reliées à un circuit, et cela avec d'autant plus de facilité que le contact se fait sur la surface extérieure, dont la conductibilité est celle d'un métal.

Appareils utilisant des résistances non métalliques placées à l'air libre. — Résistances métallo-céramiques. — La Société des Anciens Établissements Parvillée frères et Cie, de Paris, construit des appareils de chauffage caractérisés par l'emploi de résistances amenées à l'incandescence à l'air libre et appelées par eux *résistances métallo-céramiques*. La fabrication de ces substances est basée sur ce principe qu'il est très facile de diminuer la conductibilité d'un métal en introduisant dans sa masse pulvérisée des corps spéciaux non conducteurs ; ces résistances sont d'ailleurs d'une très grande solidité, car, pendant leur fabrication, elles sont soumises à une pression et à une température très élevées qui leur permettent de se prêter très facilement à toutes sortes d'usages.

La résistivité de la matière fabriquée dépend évidemment de la nature du métal employé et de sa proportion dans le mélange ; pour montrer de quelle façon elle peut varier, il nous suffit de dire qu'une plaquette de $50^{mm} \times 10^{mm} \times 43$ millimètres de la substance métallo-céramique a une résistance totale de 100 ohms, soit une résistivité 1 million de fois plus grande que celle du métal employé. On peut l'utiliser sous

une forme quelconque, barres, crayons, cylindres, etc... et pour la construction de toutes sortes d'appareils de chauffage domestique, grâce à l'avantage qu'elle a de dégager un nombre considérable de calories sous un très petit volume.

Comme le montre la figure 5, représentant un fourneau électrique, les résistances R sont maintenues par des pinces en cuivre montées sur des lames flexibles permettant aux résistances de se dilater facilement sans occasionner d'accidents. Les extrémités des résistances sont, au cours de leur

Fig. 5. — Fourneau électrique Pavillée
(Coupe verticale de l'appareil montrant la disposition des résistances de chauffage).

fabrication, rendues beaucoup plus conductrices que la résistance elle-même, afin d'éviter un grand dégagement de chaleur capable de faire rougir les pinces qui les supportent; les lames de cuivre sont montées sur la pièce P en porcelaine qui sert à la fois de support isolant et de réflecteur; dans certains autres modèles servant spécialement à produire l'ébullition des liquides, le récipient se trouve encastré dans le fourneau, et reçoit la chaleur non seulement par sa partie inférieure, mais aussi sur tout son pourtour. Dans ces appareils, on règle la température en intercalant, comme toujours, un nombre plus ou moins grand de résistances. On peut citer un grand nombre d'appareils construits sur ce principe : des grils à feu vif, des fers à repasser, des fers à souder (*fig.* 6).

M. Le Roy fabrique des plaques de chauffage en silicium

aggloméré qui ont la forme de parallélipipèdes ayant les dimensions suivantes : 10 centimètres de longueur, 1 centimètre de largeur et 0cm,5 d'épaisseur; elles sont métallisées à leurs extrémités et servent à la construction de radiateurs de différentes formes.

Appareils utilisant des résistances placées dans le vide. — Outre ces appareils qui comportent des plaques de silicium aggloméré placées à l'air libre, M. Le Roy construit d'autres

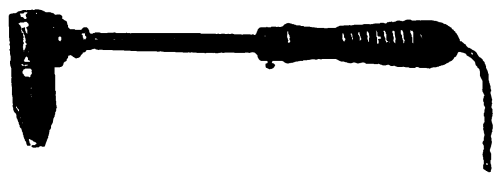


Fig. 6. — Fer à souder électrique Pavillée.

appareils de chauffage avec des résistances en silicium placées dans le vide.

En raison de la grande résistivité de ce métalloïde, il est possible de l'employer tout en augmentant considérablement sa section, c'est-à-dire sa résistance mécanique et en diminuant sa longueur, ce qui réduit énormément l'encombrement des appareils dans lesquels il est utilisé. Afin d'éviter l'oxydation, M. Le Roy a dû recourir à l'emploi du vide, et les appareils qu'il construit sont désignés sous le nom de « bûches électriques ».

Ces bûches ont en général 100 millimètres de longueur, 10 millimètres de largeur et 3 millimètres d'épaisseur; ces petits parallélipipèdes sont métallisés à leurs extrémités, de manière à former un bon contact électrique avec les pinces qui leur amènent le courant. On emploie couramment aujourd'hui ces bûches électriques, car elles possèdent la précieuse qualité d'être d'une grande solidité et d'une grande durée.

Appareils utilisant des résistances liquides. — MM. Adnet fils construisent des étuves à basse température, dans lesquelles le chauffage est obtenu par le passage du courant dans l'eau comprise entre deux électrodes placées à une certaine distance. Ces étuves se règlent pour toutes les températures comprises entre 20° et 95°, et l'appareil de chauffage est placé à la partie inférieure de l'étuve.

Chauffage électrique de l'eau. — M. Bainville a décrit dans *l'Électricien* un appareil de chauffage qui vient d'être breveté récemment aux États-Unis et qui présente une certaine originalité. Cet appareil se monte directement sur la canalisation d'eau et ne nécessite que quelques modifications peu importantes pour être installé. Il se compose essentiellement (*fig.* 7) de deux électrodes façonnées de manière à augmenter considérablement leurs surfaces opposées, qui sont en contact avec l'eau, et par suite à prolonger ce contact de façon à obtenir un échauffement suffisant et une bonne utilisation de la chaleur produite par le courant. Les deux électrodes sont logées dans une enveloppe étanche qui porte des raccords taraudés à l'aide desquels on assure les joints sur la canalisation. Ces électrodes sont disposées concentriquement : l'électrode extérieure se compose d'un cylindre en charbon moulé portant à sa partie interne un fort taraudage; l'électrode intérieure porte à sa partie extérieure un filet de même pas obtenu par moulage comme le précédent.

Tandis que l'électrode supérieure est ouverte à ses deux extrémités, le cylindre intérieur est percé d'un trou central qui est fermé vers le haut. L'eau, arrivant par la canalisation, s'écoule par un tuyau logé dans le trou central de l'électrode interne et qui débouche au voisinage de la partie supérieure de ce trou : elle doit donc, pour arriver au robinet placé comme on le voit sur la figure 7, redescendre contre la paroi interne de l'électrode centrale, puis passer dans l'espace compris entre les filets et le taraudage des deux électrodes. Le courant est envoyé dans l'appareil en

manœuvrant la clef du robinet dans un sens, de telle sorte que, d'après le brevet, on peut avoir à volonté de l'eau chaude ou de l'eau froide. Par ce procédé, les matières étrangères seraient de plus précipitées dans le fond des filets par suite du mouvement de l'eau ou seraient retenues dans les cavités.

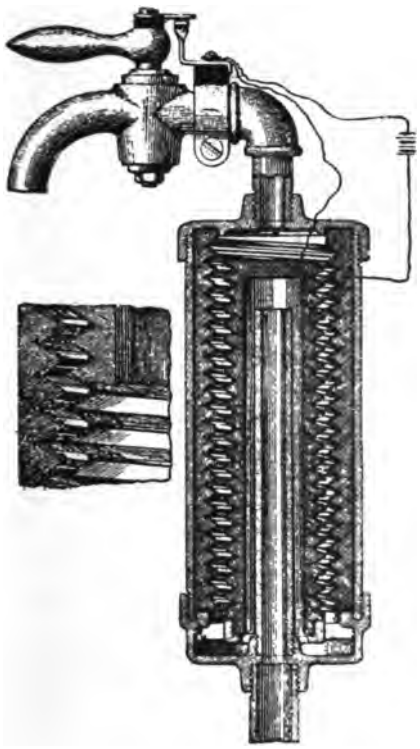


Fig. 7. — Chauffage électrique de l'eau.

Appareils utilisant des lampes à incandescence. — La Compagnie générale de chauffage par l'électricité fabrique des modèles d'appareils de chauffage qui utilisent comme source d'énergie calorifique des lampes à incandescence : les lampes couramment employées sont des ampoules cylindriques de 60 millimètres de diamètre et de 250 millimètres de longueur; elles servent pour la construction de radiateurs : les lampes

sont disposées devant un réflecteur en cuivre rouge qui a pour but de renvoyer en avant la plus grande partie de la chaleur produite. M. Adnet applique ce genre de chauffage aux étuves à basse température pour fermentations et cultures; les lampes, qui sont du type ordinaire et à ampoules cylindriques, sont placées dans une sorte de tiroir A (*fig.* 8) placé à la partie inférieure de l'étuve. En R est intercalé un régulateur de température qui permet de maintenir celle-ci entre des limites très voisines.

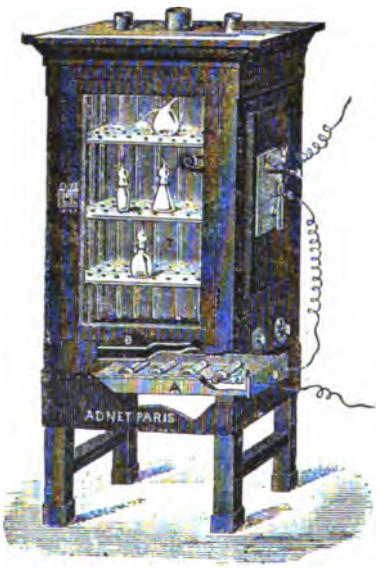


Fig. 8. — Étuve électrique système Adnet.

Fours électriques tubulaires à fil de platine pour laboratoire. — Recherches de M. Charpy. — La transformation de l'énergie électrique en chaleur, en nous permettant d'aborder les plus hautes températures, nous a dotés de nouvelles méthodes qui ont contribué à étendre considérablement nos connaissances dans le domaine de la chimie; dans le laboratoire, ces méthodes prennent une place dont nous pouvons constater l'accroissement chaque jour; de nombreux appareils nous permettent en effet d'obtenir une température constante avec la plus grande facilité, que l'on peut faire croître ou diminuer d'ailleurs à volonté par la simple manœuvre d'un rhéostat. M. Charpy (1896) a imaginé un four électrique où la température peut varier entre 200° et 1.300° et qu'il a construit spécialement pour ses recherches sur la trempe de l'acier. « Le résultat à obtenir, dit-il, était d'élever à une température uniforme et pouvant être portée des points les plus bas aux plus élevés, un barreau métallique de 20 centimètres de lon-

gueur et de 2 centimètres de diamètre. L'appareil employé dans ce but se compose d'un tube réfractaire de 60 centimètres de longueur, du modèle de ceux qu'on emploie en chimie. Sur sa surface extérieure sont enroulés deux fils de platine de $0^{mm},5$ de diamètre dont les spires sont distantes de 2 millimètres, et qui peuvent être reliés en parallèles à une source d'énergie électrique. Le tube de terre et ces fils sont entourés d'un manchon d'amiante et d'un cylindre métallique de 10 centimètres environ de diamètre, et l'espace compris entre ce dernier tube et le manchon est rempli d'une substance calorifuge.

« Le tube de terre est prolongé par des garnitures métalliques entourées d'un serpentin où circule de l'eau froide, de manière à éviter un échauffement exagéré des extrémités de l'appareil; celles-ci reposent par deux tourillons sur deux traverses métalliques fixées au tube-enveloppe, et une poulie, actionnée par un petit moteur électrique, permet de faire tourner le tube de terre autour de son axe.

« Les fils de platine aboutissent à deux bagues métalliques sur lesquelles frottent deux balais amenant le courant; un rhéostat, intercalé dans le circuit de la source, permet de faire varier l'intensité du courant, et par conséquent la température. Enfin le tube-enveloppe, qui, dans sa position ordinaire, est horizontal, peut tourner autour d'un axe transversal horizontal, de manière à pouvoir être rapidement amené dans une position verticale, et permettre ainsi de faire tomber le barreau métallique dans un récipient froid pour en opérer la trempe. »

Fours électriques à lame de platine. — Il est ainsi très facile d'obtenir dans des tubes des températures atteignant 1.500° environ, en faisant passer le courant électrique dans un fil de platine enroulé en spirale sur ces tubes. Mais les expériences exécutées jusqu'à ce jour, avec des fours électriques de ce genre, ont démontré que, pour des températures supérieures à 1.000°, la spirale de platine est de courte durée, si le

fil employé n'a pas un fort diamètre ; le remplacement du fil occasionne alors une grande dépense supplémentaire et nécessite un courant de plus faible voltage et d'intensité plus grande.

La raison de la mise hors d'usage très rapide des fils minces de platine s'explique par les causes suivantes : 1° Le contact de la spirale avec la surface du corps chauffé n'étant jamais parfait, la transmission de la chaleur est irrégulière et mauvaise et, par suite, la température de la spirale est considéra-

Fig. 9. — Four Heraeus à lame de platine pour laboratoire.

blement plus élevée que celle du corps chauffé : pour avoir une température définie dans le tube, il est nécessaire de transmettre au fil de platine beaucoup plus de chaleur que n'en reçoit le corps chauffé ; 2° si le fil a un mauvais contact en certains points, il se produit en ces points un échauffement qui peut le fondre. On remédie à ces défauts en utilisant, au lieu d'un fil de platine, une lame ou feuille très mince de même métal.

Fours Heraeus. — Plusieurs fours électriques à résistances pour les laboratoires ont été mis en usage récemment. Le professeur Joly, de l'Université de Dublin, et le professeur Howe, de Columbia, aux États-Unis, ont expérimenté des fours utilisant le chauffage par résistances de platine ; mais c'est le professeur Heraeus, de Hanau (Allemagne) qui a obtenu le meilleur

résultat. Les premiers modèles des fours qu'il a construits étaient constitués par des spirales de platine ou des fils de nickel, celui-ci n'ayant été employé que pour des températures ne dépassant pas 1.000° C. ; le cylindre sur lequel était enroulé le fil était protégé contre la perte de chaleur par rayonnement au moyen d'une couche d'asbeste, de quartz pulvérisé ou de toute autre matière non conductrice ; mais ces fours ayant pré-

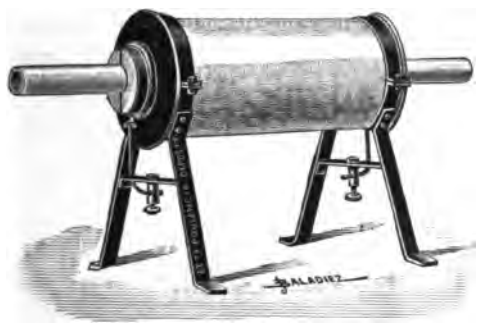


Fig. 10. — Four Heraeus à cylindre central prolongé extérieurement.

senté les inconvénients que nous venons d'énumérer, il a eu recours aux fours à lame métallique résistante. Dans ces fours, dont MM. Poulenc et Cie sont dépositaires, à Paris, la feuille de métal est suffisamment épaisse pour s'adapter fortement contre la surface du corps à chauffer et assez résistante pour se laisser enrouler en spirale en longues bandes autour d'un tube de porcelaine. L'enroulement est fait de telle façon qu'il reste entre chaque spire un intervalle de quelques millimètres seulement ; la surface du corps à chauffer est ainsi presque complètement couverte. Par suite, toute la chaleur produite par le courant électrique est aussitôt transmise au tube, et l'on peut constater, en effet, que, même pour les plus hautes températures, la feuille n'est pas sensiblement plus chaude que l'intérieur du tube de porcelaine.

En laissant de côté le bénéfice acquis du fait que la feuille de platine ne pèse que la sixième partie du poids du fil, l'emploi de ces feuilles présente encore d'autres avantages sur

les systèmes employés jusqu'alors. Parmi ces avantages, M. Poulenc cite la répartition plus régulière de la chaleur sur toute la surface du tube, la possibilité d'atteindre de plus hautes températures et une mise en marche extrêmement rapide. C'est ainsi qu'un four avec tube de 25 millimètres de diamètre peut être chauffé à environ 1.400° en cinq minutes sans que le tube ne subisse aucune dégradation; et on peut passer de cette température à 1.700°, sans que la feuille de platine entre en fusion. Mais, en général, au-dessus de 1.500°, le tube devient bon conducteur de l'électricité : il se produit alors une électrolyse entre le tube et chaque spire de la feuille de platine qui peut détériorer celle-ci. Aussi est-il recommandé de n'aborder ces hautes températures que pendant un temps très court.

Fours horizontaux. — Les tubes de chauffe de ces fours sont fabriqués avec une pâte de porcelaine difficilement

Fig. 11. — Four Heraeus à fermetures latérales.

fusible et généralement émaillée; les tubes non émaillés peuvent supporter des températures plus élevées, l'émail étant plus fusible que la porcelaine, mais ils ne sont pas étanches; on ne peut donc les employer dans les recherches où l'on a besoin d'opérer dans une atmosphère de gaz, que s'ils

sont séparés de cette atmosphère par un second tube émaillé. Il existe un grand nombre de modèles de ces fours qui conviennent au résultat que l'on désire obtenir. La figure 10 représente un four Heraeus dont le tube central se prolonge extérieurement, afin de pouvoir fournir dans le voisinage de ses extrémités une température plus basse que vers le milieu. La figure 9 représente un four du même genre, mais à cylindre central non prolongé extérieurement.

Un modèle particulièrement intéressant est le four avec fermetures latérales (*fig.* 11) ; ces fermetures portent des tubes destinés à l'arrivée et à la sortie du gaz (lorsqu'on doit opérer dans une atmosphère gazeuse), et à l'introduction de l'élément thermique d'un pyromètre ; les prises de courant sont disposées sous l'appareil, comme dans les autres types de four, et sont fixées à deux traverses dont elles sont isolées.

Le tableau suivant donne les différentes caractéristiques de quelques-uns de ces fours, ainsi que la température qu'ils peuvent fournir :

DIAMÈTRE intérieur DU TUBE DE CHAUFFE	LONGUEUR du TUBE DE CHAUFFE	PARTIE recouverte PAR LA SPIRALE DE PLATINE	PUISSANCE absorbée EN WATTS	TEMPÉRATURE OBTENUE
millimètres.	centimètres.	centimètres.	watts.	degrés.
20	60	45	2.200	1.500°
20	60	33	1.600	1.500°
20	44	20	1.200	1.500°
30	60	60	4.000	1.450°
30	40	40	2.800	1.450°
30	20	20	1.800	1.450°
40	60	60	4.200	1.400°
50	60	60	4.500	1.400°
50	30	30	2.300	1.400°
65	30	30	2.800	1 400°

Fours verticaux. — Ce qui vient d'être dit se rapporte spécialement aux fours dans lesquels la chambre de chauffe se compose d'un tube de porcelaine horizontal ; mais leur principe fondamental peut être appliqué à la construction d'autres fours, tels que ceux construits suivant les données du pro-

fesseur Holborn. Ces fours sont verticaux et conviennent particulièrement au chauffage des creusets; de plus, tous les fours sont construits de façon à rendre amovible le tube intérieur de chauffe (*fig.* 13), qui peut ainsi se remplacer facilement en cas d'accident; il est spécialement recommandé d'éviter de mettre les tubes incandescents en contact direct avec des objets froids. Certains modèles de fours verticaux sont munis d'une armature métallique et glissent le long de deux tiges verticales (*fig.* 12); au moyen d'une manivelle, il est facile de les faire monter ou descendre, ce qui permet de découvrir le creuset qui, lui, est fixe, et de se rendre compte de la marche de l'opération; en outre, ils peuvent être rendus mobiles autour d'un axe horizontal et servir ainsi à la fois comme four vertical et comme four horizontal. Dans tous ces fours, le tube de chauffe est entouré de diverses enveloppes très mauvaises conductrices de la chaleur, qui s'opposent au rayonnement de celle-ci et permettent de toucher l'extérieur du four avec la main, lorsque le tube est aux températures les plus élevées.

Fig. 12. — Four vertical pour laboratoire.

Avantages des fours électriques tubulaires. — En résumé, les avantages de ces fours sont les suivants :

1° Ils peuvent être employés sans réserve jusqu'à 1.500° et même jusqu'à 1.700°, en tenant compte des inconvénients que nous avons signalés précédemment. La température peut être déterminée d'une manière très simple et exacte à l'aide d'un pyromètre thermo-électrique, tel que celui de Le Chatelier;

2° Avec un rhéostat intercalé dans le circuit, il est possible d'obtenir la température que l'on désire ; le réglage se fait ainsi d'une façon simple et précise;

3° Suivant la forme et les dimensions des fours, la chaleur est si uniformément répartie sur une portion plus ou moins grande du tube que les différences de température n'y sont jamais que de quelques degrés;

4° On peut remplacer aisément l'air contenu dans ces fours par n'importe quel gaz; ainsi, par exemple, faire des réactions dans un courant d'oxygène ou d'hydrogène ;

5° Si l'on ne désire pas déterminer exactement la température, il est toujours aisé de la calculer approximativement par le changement de résistance de la spirale de chauffe.

Fig. 13. — Four mobile pour laboratoire.

Comme il a été mentionné ci-dessus, la température de la spirale n'est guère différente de celle de l'intérieur du four.

Calcination et analyse des substances organiques à l'aide des fours tubulaires. — La calcination des sucres au moyen du four électrique présente un intérêt tout particulier, car elle nécessite une température bien inférieure à celle des moufles employés jusqu'ici et dont le chauffage ne se fait que

par la partie inférieure, au lieu de s'opérer uniformément sur tout le pourtour, comme avec ces fours (*fig.* 14); la cendre ne forme pas, comme les fours à moufle, une masse compacte fondue, mais bien une masse légère et, de plus, la durée de la calcination est beaucoup plus courte; c'est ainsi qu'avec un courant de 4 ampères sous 110 volts l'opération dure à peine vingt-cinq minutes pour une quantité de sucre égale à 2 grammes. Un modèle assez récent ne comporte pas de che-

Fig. 14. — Four électrique pour analyses organiques.

minée et s'emploie actuellement dans beaucoup de sucreries où il donne d'excellents résultats; un rhéostat spécial permet de régler d'une façon précise la température dont on a besoin.

Lorsque l'on désire faire une analyse de charbon, on conçoit l'importance d'un tel appareil de chauffage : 1° pour le dosage des cendres; 2° pour le dosage des matières volatiles. Mais, étant donnée la disposition du four, la forme de la capsule de platine doit être légèrement modifiée ainsi qu'on a dû le faire pour les capsules à incinération de sucre dans le même four. Quant au coût de chauffage, il est de 0 fr. 30 à l'heure

pour un four électrique qui peut recevoir trois capsules de platine d'un modèle spécial aux essais de sucre.

Lorsqu'on désire faire une analyse élémentaire organique, on emploie un dispositif qui se compose de deux fours tubulaires indépendants, mobiles sur des rails ; le diamètre des tubes de chauffe est de 30 millimètres et leurs longueurs res-

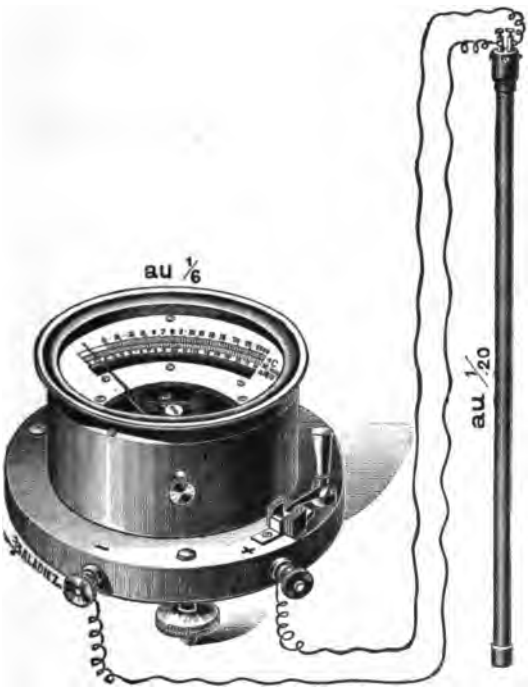


Fig. 15. — Appareil thermo-électrique pour mesurer la température des fours électriques tubulaires.

pectives de 300 et 200 millimètres. Le plus grand est destiné au chauffage de l'oxyde de cuivre et l'autre à la combustion de la substance à analyser ; le tube de calcination a environ 80 centimètres de longueur.

Mesure de la température des fours électriques. — Pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier. — Ce pyromètre (*fig.* 15) qui est aujourd'hui d'un usage courant, permet

de mesurer des températures de 0° à 1.600°. Sa précision et sa constance absolue lui donnent une grande supériorité sur tous

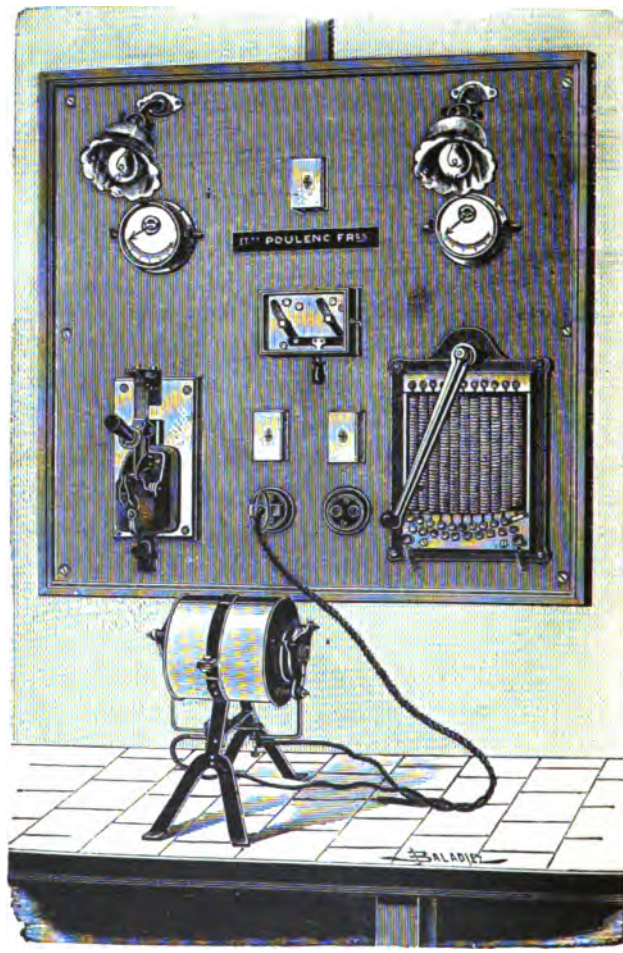


Fig. 16. — Tableau de mise en marche et de réglage pour four électrique, avec voltmètre, rhéostat et disjoncteur automatique à minima.

les appareils similaires; ces propriétés sont dues à la grande pureté des métaux employés dans la construction du couple thermo-électrique (platine et platine-rhodium), l'impureté la plus minime contenue dans ces métaux en faisant varier les

propriétés électriques. Une des conséquences les plus intéressantes est la suppression de l'étalonnage avant chaque opération.

Le couple thermo-électrique, platine et platine-rhodium est enfermé dans deux tubes de porcelaine difficilement fusible, dont l'un, le tube protecteur, est émaillé et fermé à l'une de ses extrémités, et l'autre, le tube isolant intérieur, ouvert à ses deux extrémités. Un galvanomètre à lecture directe complète l'appareil.

Dans la plupart des cas, on peut se dispenser de ce pyromètre, pour déterminer la température, et se servir simplement de la loi que nous avons énoncée précédemment, indiquant que la résistance d'un fil métallique varie avec la température à laquelle elle est soumise. Voici comment on opère : on commence par interposer un voltmètre entre les extrémités de la résistance de platine, puis on place en série, sur le circuit, un ampèremètre ; il est clair que le quotient des indications du premier appareil par celles du second, c'est-à-dire le quotient des volts par les ampères, donnera la résistance de la lame de platine; on déterminera une fois pour toutes la variation de cette résistance en fonction de la température, et il sera alors facile de déduire de ces données la valeur de la température à l'intérieur du four, avec une approximation d'une dizaine de degrés, ce qui est généralement très suffisant. La figure 16 représente le modèle d'un tableau complet pour la mise en marche d'un four électrique tubulaire, avec ampèremètre, voltmètre, rhéostat et disjoncteur automatique à minima.

Nous devons ajouter que l'emploi de ces fours se généralise de plus en plus dans toutes les grandes industries; il est à souhaiter que leur simplicité de fonctionnement et leur prix de vente relativement faible les fasse connaître aux chimistes et industriels qui ont régulièrement à utiliser de hautes températures.

CHAPITRE II

L'ARC VOLTAÏQUE ET SES PROPRIÉTÉS

Expérience de Davy. — Description et aspect de l'arc électrique. — Transport de la matière dans l'arc. — Constitution de l'arc électrique; régions lumineuses et région sombre. — Zones de l'arc électrique. — Recherches de M. Thomas sur la constitution de l'arc électrique. — Arc sous pression. — Produits de la combustion de l'arc. — Arc à courants alternatifs. — Arc électrique triphasé. — Arc à plusieurs courants. — Action d'un champ magnétique sur l'arc électrique. — Constitution et usure des charbons à arc. — Bougie Jablochkoff. — Charbons métallisés. — Arc voltaïque entre deux tiges métalliques. — Arc au mercure. — Température de l'arc voltaïque. — Recherches de M. Violle. — Travaux de MM. Wilson, Wanner, Le Chatelier et Féry.

Définitions et généralités. — Bien que le phénomène de l'arc électrique soit connu depuis le commencement du XIXe siècle, il n'a été très longtemps regardé que comme une simple curiosité scientifique, et ce n'est que dans ces dernières années qu'on s'est occupé d'en étudier rigoureusement la nature. Donnons tout d'abord, d'après M. P. Janet, la définition de ce phénomène :

Fig. 17. — Expérience de Davy.

Le passage du courant à travers une substance gazeuse à la pression ordinaire, rendue conductrice par une température élevée et maintenue à cette température élevée par le passage

même du courant, constitue le phénomène connu sous le nom d'arc électrique ou d'arc voltaïque.

Si l'on met en contact deux tiges de charbons placées aux deux pôles d'une source quelconque d'énergie électrique, on voit se manifester au point où elles se touchent une très vive lumière, qui persiste alors même que l'on écarte les charbons; c'est le physicien anglais Humphry Davy qui fit le premier cette expérience, à Londres, en 1813, bien que d'après Quetelet, l'arc aurait déjà été observé par Curtet en 1802.

Expérience de Davy. — Pour faire cette expérience, Davy prit une batterie de piles de 2.000 éléments à plaques de zinc

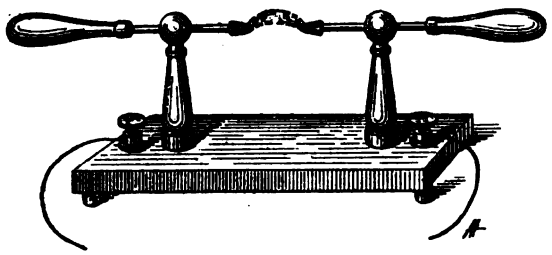


Fig. 18. — Dispositif permettant de produire un arc voltaïque horizontal.

et de cuivre de 11 centimètres de côté, dont le liquide était un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique très dilués, et il attacha les fils extrêmes de la batterie à deux petits cônes de charbon de bois léger; après les avoir disposés horizontalement, il les écarta doucement après les avoir mis en contact. Il vit alors jaillir entre les deux pointes une magnifique bande de feu courbée vers le haut qui est précisément l'arc électrique (*fig.* 17 et 18); le courant d'air chaud ascendant donne à cette flamme une forme arquée, d'où le nom d' « arc » donné au phénomène, et dû, comme on le voit, à une circonstance purement accidentelle de sa production; Davy le nomma « voltaïque » en l'honneur de Volta. Voici comment il décrit lui-même son expérience : « Quand les morceaux de charbons, qui avaient 26 millimètres de longueur et $4^{mm},2$ de diamètre,

furent rapprochés très près l'un de l'autre à peu près de 4/5 à 1/2 millimètre, il se produisit une étincelle brillante, et plus de la moitié du volume du charbon devint incandescente jusqu'au blanc ; puis, en éloignant les pointes l'une de l'autre, une décharge continue eut lieu à travers l'air échauffé, dans un espace égal à 10 centimètres au moins, produisant un arc de lumière très brillante de forme large et conique au milieu. »

Il est facile de reconnaître que c'est un arc horizontal que fit Davy ; mais on a remarqué que l'arc se forme beaucoup plus facilement quand les charbons sont placés verticalement (*fig.* 19), le charbon relié au pôle positif étant placé en haut ; comme nous le verrons plus loin, cette disposition est celle qui est généralement adoptée dans les appareils utilisés pour l'éclairage électrique.

Description et aspect de l'arc électrique. — Le phénomène de l'arc, assez délicat à saisir au premier abord, devient d'une compréhension facile si nous savons que les gaz, très mauvais conducteurs du courant électrique à la température ordinaire, sont au contraire très bons conducteurs lorsqu'ils sont portés à une température élevée ; nous pouvons du reste nous rendre facilement compte de ce fait à l'aide de l'expérience suivante : prenons une petite bobine de Ruhmkorff et disposons-la de telle façon que le courant secondaire de cette bobine soit envoyé dans un circuit comprenant un téléphone et un interrupteur ouvert composé de deux plaques de platine peu éloignées l'une de l'autre : le téléphone, de cette manière, restera silencieux ; mais si, au moyen d'un bec Bunsen, nous chauffons l'espace compris entre les deux plaques de platine, le circuit se fermera au travers de l'air, devenu conducteur cette fois, et nous entendrons aussitôt le téléphone rendre un son caractéristique, à l'unisson avec celui que produit le trembleur de la bobine.

Ainsi l'arc ne pourra se produire qu'autant que l'air qui sépare les deux tiges aura une température très élevée ; le meilleur moyen pour arriver à ce résultat sera d'employer

celui dont s'est servi Davy : il suffit de mettre en contact les deux extrémités coniques des charbons ; ces deux pointes, qui possèdent une résistance électrique considérable, sont, d'après une loi bien connue en électricité, portées à une haute température, et, si l'on écarte les charbons, le courant continue à

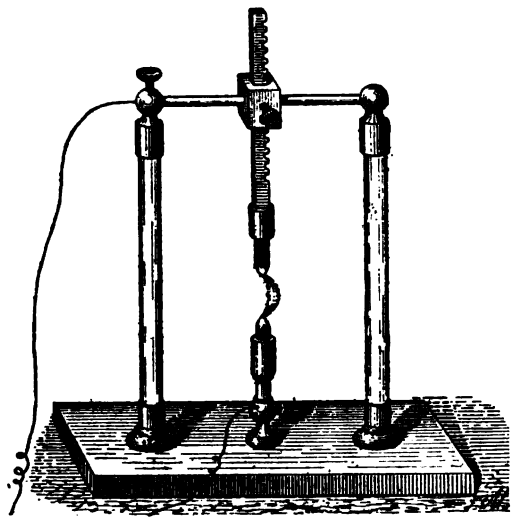


Fig. 19. — Dispositif permettant de produire uu arc voltaïque vertical.

passer, l'air ayant été échauffé lui-même par contact, à l'aide de ce procédé détourné. Dans ce cas, l'arc est dit *amorcé*, et le phénomène, une fois produit, dure indéfiniment. On pourrait de même amorcer l'arc en faisant arriver, entre les charbons peu éloignés l'un de l'autre, la flamme d'un chalumeau à hydrogène et oxygène, ou même plus simplement, en faisant jaillir entre eux l'étincelle de décharge d'une bouteille de Leyde. Comme dans le premier cas, le milieu gazeux qui sépare les deux charbons est porté à une température élevée et constitue pour le passage de l'arc un chemin conducteur.

Le phénomène de l'arc est si brillant qu'on ne peut l'observer qu'à travers un verre bleu ou noirci; un procédé plus commode encore est de projeter sur un écran, au moyen d'une

lentille, l'image de l'arc et des deux charbons[1]. On aperçoit alors, si l'on se sert de courant continu : d'un côté, le charbon positif très brillant *fig.* 20, ce qui est l'indice d'une température élevée; de l'autre le charbon négatif, moins brillant et possédant par suite une température moins élevée; ce qui frappe surtout c'est de constater que l'arc, qui se trouve entre les deux charbons, a bien moins d'éclat que ces derniers; la différence de forme des charbons n'est pas moins intéressante : le charbon positif se termine par un cône fortement tronqué, tandis qu'au contraire le négatif s'allonge en forme de pointe. Toutes les particularités de l'arc sont du reste nettement visibles par ce procédé, et l'on peut assister avec intérêt aux différentes phases par lesquelles passe l'arc depuis sa formation jusqu'à son état normal; on voit les particules de matière fondre, se volatiliser et disparaître, et les vapeurs qui sont portées à l'incandescence donnent à cette flamme les couleurs les plus franches et les plus variées.

Fig. 20. — Aspect des charbons dans le phénomène de l'arc électrique.

Transport de la matière dans l'arc. — Les particules de matière qui paraissent ainsi s'échapper du charbon positif pour se rendre sur le négatif nous montrent qu'il y a réellement transport de matière dans le sens du courant; on peut s'en rendre compte beaucoup plus facilement en opérant dans le

1. Jean Escard, *l'Arc voltaïque* (*l'Électricien*, 13 décembre 1902).

vide : on voit alors le charbon positif se creuser pour donner naissance à un *cratère*, tandis que sur le charbon négatif se développe une excroissance, qui semble équivalente à la cavité du pôle positif; en opérant à l'air, les deux charbons se consument au contact de l'oxygène qu'il renferme, et c'est pour cela que les bords du cratère disparaissent généralement. De nombreux savants ont fait des études à ce sujet : une dizaine d'années après l'expérience de Davy, Silliman vérifia ce transport en examinant l'arc au moyen d'un verre coloré en vert; Matteucci et Van Breda arrivèrent à la même conclusion en employant des électrodes métalliques.

Constitution de l'arc électrique; régions lumineuses et région sombre. — Il y a eu jusqu'à ces dernières années de grandes divergences entre les différentes explications qui ont été données sur la nature de l'arc; certains prétendaient qu'il faut attribuer la lumière produite à des particules de charbon portées à une très haute température, qui seraient lancées d'un pôle à l'autre par le courant; d'autres voyaient dans le phénomène la combustion des particules de charbon suspendues dans l'atmosphère gazeuse placé entre les deux tiges; il s'est trouvé également des physiciens admettant tout simplement que c'est l'air échauffé avec les particules de matière charbonneuse qui forme l'arc. Mais, comme l'a fait remarquer Elihu Thomson, ce n'est que depuis peu de temps que l'on envisage la *vapeur de carbone* comme cause de ce phénomène; il est facile de voir qu'il en est ainsi en étudiant l'arc produit entre les métaux. On remarque en effet, si au lieu de charbon, on emploie des tiges de cuivre, de fer, de zinc, de platine ou de tout autre métal, que le phénomène de l'arc a toujours lieu : par conséquent, bien que sous le nom d'arc on entende généralement parler du courant qui traverse l'espace compris entre deux pointes de charbon après leur séparation, on ne doit pas limiter à ce cas le sens de cette expression, car il y a l'*arc au cuivre*, l'*arc au zinc*, l'*arc au platine*, comme il y a l'*arc au charbon*.

On se demande alors de quelle nature est l'arc formé entre deux tiges métalliques? Est-ce de l'air porté à une haute température? Non, l'arc lui-même est formé d'un courant de vapeurs métalliques, provenant de l'ébullition, de la volatilisation des extrémités des conducteurs écartés. Bien qu'autrefois il paraissait étrange de parler de vapeurs de cuivre, de zinc ou de tout autre métal, cela ne nous étonne nullement aujourd'hui, car chacun sait que tous les corps peuvent passer par les trois états, solide, liquide et gazeux, et que la production de ces vapeurs n'est qu'une question de température; dans l'arc électrique, il se fait ainsi une véritable distillation des électrodes, et il est logique d'étendre cette propriété à l'arc par excellence, à l'arc au charbon, qui n'est ainsi lui-même formé que par des vapeurs de carbone.

Zones de l'arc électrique. — Recherches de M. Lehmann-Richter. — M. Lehmann-Richter a étudié l'arc dans le but de savoir dans quel rapport la quantité totale de lumière émise par l'arc se comportait suivant les différentes parties ou régions qu'on peut distinguer dans l'arc; ce savant décompose l'arc électrique en trois régions :

1° L'auréole, le plus souvent colorée en vert;

2° La nappe sombre contiguë;

3° Le noyau lumineux, bleu-violet.

Sans entrer ici dans les détails techniques des expériences faites par M. Lehmann-Richter au moyen de la méthode spectrophotométrique[1], nous nous bornerons à indiquer en ce qui concerne les intensités lumineuses des trois réglons de l'arc, les résultats suivants : l'éclat est beaucoup plus grand dans l'auréole et dans le noyau bleu-violet que dans la nappe sombre; ainsi avec des charbons ordinaires ayant 13 millimètres de diamètre, une longueur d'arc de 6 millimètres, une intensité de courant de 15 ampères et une tension de 56 volts, les intensités respectives des parties (1°), (2°) et (3°) sont propor-

1. *L'Electricien*, année 1899.

tionnelles aux nombres 2,28; 1 ; 3,32, en prenant l'intensité de la nappe sombre comme unité.

Recherches de M. Thomas sur la constitution de l'arc électrique. — D'après M. Thomas [1], l'arc formé avec une longueur moyenne, entre deux charbons contenant des sels métalliques, est constitué par un noyau et une enveloppe ; dans le *noyau* se trouvent les carbures ou la vapeur de carbone, le cyanogène; dans l'*enveloppe* circulent, du charbon positif au négatif, les vapeurs métalliques provenant des sels dissociés ; les molécules métalliques, après ce transport pour ainsi dire électrolytique sur le pôle négatif, se combinent à l'oxygène de l'air et s'échappent dans la flamme. « Bien qu'aucune expérience ne montre l'apport des éléments de l'air au pôle positif (sauf peut-être la présence du cyanogène dans le noyau), cet apport n'est pas moins très vraisemblable, et il doit jouer un rôle important dans l'élévation de température de ce pôle. L'arc serait aussi une sorte de voltamètre à gaz. Le charbon positif serait attaqué par les gaz qu'y apporte le courant, le charbon négatif serait protégé par les vapeurs métalliques contre l'accès de l'air. » A l'appui de cette manière de voir, M. Thomas cite les faits suivants :

Dans une atmosphère très raréfiée, les sections de l'arc au voisinage des deux pôles sont sensiblement égales; dans l'hydrogène sous une pression d'une dizaine de centimètres, on constate un éclat plus grand au voisinage du pôle négatif.

Dans le gaz d'éclairage, en une heure, l'arc dépose sur le charbon positif un amas considérable et régulier de charbon assez compact; le charbon négatif montre un grand nombre de cratères.

Si le charbon positif est garni de chlorure de strontium, l'arc n'est stable que lorsque le charbon négatif est taillé en un cylindre de petit diamètre, à extrémité arrondie et sur la surface latérale duquel s'appuie normalement la couche de vapeurs de strontium.

1. *Comptes Rendus*, 20 octobre 1894.

Arc sous pression. — Le professeur Duncan a fait, il y a une dizaine d'années, une série de recherches très intéressantes sous les propriétés de l'arc électrique sous pression ; il a opéré entre 1 et 10 atmosphères ; il en est résulté que le rendement lumineux (bougies par watt ou watts par bougie) augmente avec la pression ; on peut rappeler à ce propos que plusieurs inventeurs, en vue de réduire l'usure des charbons, ont proposé à différentes reprises d'obtenir l'arc dans le vide ; l'avantage ci-dessus serait donc accompagné d'un inconvénient assez sérieux.

Produits de la combustion de l'arc. — M. Gréhant s'est proposé de rechercher quels sont les gaz qui se dégagent des charbons maintenus incandescents par l'arc électrique et s'est servi dans ce but du dispositif suivant : autour d'une lampe électrique dont les charbons donnent une lumière très vive et constante, il a fait disposer une caisse en bois de petites dimensions, ayant 43 centimètres de longueur, 29 centimètres de largeur, 60 centimètres de hauteur et une capacité de 75 litres ; cette caisse était fermée à peu près complètement par un couvercle traversé par le corps cylindrique de la lampe. Il a fait trois expériences successives consistant à faire respirer par un chien, pendant une demi-heure seulement, les gaz résultant de la combustion des charbons, mélangés avec l'air extérieur aspiré par le mouvement respiratoire à travers des soupapes hydrauliques ; l'inspiration avait lieu dans la caisse et l'expiration au dehors ; il a pu montrer ainsi que les charbons de l'arc dégagent de l'*oxyde de carbone* en petite quantité, car il a trouvé dans ses trois expériences 1/4000, 1/3000 et 1/2500 pour la proportion de ce gaz renfermé dans l'air respiré par le chien.

Ainsi donc, si l'éclairage par l'arc a lieu dans des salles de petites dimensions, le dégagement du gaz toxique dans l'air confiné peut contribuer à produire chez les ouvriers les maladies quelquefois très graves déjà constatées. On doit donc y établir une ventilation des plus énergiques, capable d'entraîner les produits de la combustion.

Force contre-électromotrice de l'arc. — Un grand nombre de physiciens, en voulant expliquer certains phénomènes qui se produisent dans l'arc électrique, ont admis qu'il existait dans celui-ci une force contre-électromotrice, qu'ils expliquent de différentes façons : les expériences de Duncan porteraient à croire qu'elle est due à la vaporisation du carbone, d'une part, et, de l'autre, au couple thermo-électrique prenant naissance par la différence de température des deux électrodes en présence de cette vapeur : la première augmenterait avec la pression et serait indépendante des constantes de l'arc; la seconde varierait au contraire avec la pression; mais des recherches beaucoup plus récentes, faites par M. Blondel sur cette question, paraissent établir définitivement que *l'arc électrique considéré à un régime donné d'intensité et de voltage se comporte sensiblement comme une résistance* et ne présente pas de force contre-électromotrice comparable à la différence de potentiel observée; on peut même assurer que, s'il subsiste une force électromotrice résiduelle, due aux effets thermo-électriques par exemple, elle ne saurait dépasser une fraction de volt. Mme H. Ayrton, dont les travaux sur l'arc sont bien connus de tous les électriciens de tous les pays, a présenté en 1901, à la Société royale de Londres, un travail dans lequel elle montre qu'en appliquant les lois ordinaires de la résistance, de l'échauffement, du refroidissement et de la consommation de l'arc, on peut considérer ce dernier comme une interruption dans un circuit fournissant un passage conducteur au courant par suite de la volatilisation des molécules de charbon et que tous les phénomènes principaux peuvent être admis sans le concours d'une grande force contre-électromotrice, d'une résistance négative ou de toute autre cause extraordinaire.

Arc à courant alternatif. — Dans toutes ces expériences, nous nous sommes servis pour produire l'arc de courant continu, c'est-à-dire d'un courant toujours de même sens; mais les électriciens se servent aussi de courant alternatif : ce courant change de sens à chaque instant, un grand nombre

de fois par seconde, et naturellement il ne peut changer de sens qu'en passant par une valeur nulle ; si donc nous essayons de faire fonctionner un arc par un courant de ce genre, celui-ci devra pareillement s'éteindre et se rallumer très souvent dans une seconde ; nous devons donc nous demander si un arc alternatif, quel qu'il soit, peut se rallumer de lui-même si l'intervalle qui sépare deux passages successifs du courant est assez court. A cela nous pouvons répondre qu'un arc au charbon peut se rallumer assez facilement si le rétablissement est rapide, c'est-à-dire si le milieu gazeux n'a pas le temps de se refroidir, mais qu'il est impossible de rétablir par les procédés ordinaires un arc produit entre deux métaux, quels qu'ils soient. Avec une machine à courants alternatifs de 100 périodes comme fréquence, il est impossible d'obtenir un arc entre deux électrodes métalliques, tandis qu'au contraire avec des crayons de charbon sensiblement de mêmes dimensions, on obtient aisément un arc extrêmement intense de plus de 1 centimètre de longueur ; en étudiant cette différence dans la manière de se comporter du charbon d'un côté et du métal de l'autre, on explique ces phénomènes de la manière suivante : en raison de leur moindre conductibilité thermique, les électrodes de charbon supportent beaucoup plus facilement que les électrodes métalliques un court passage du courant par une valeur nulle ; ensuite, tandis que les métaux ne dégagent par leur volatilisation que leur propre vapeur, tout charbon dégage en brûlant une série de gaz restant beaucoup plus longtemps conducteurs que les vapeurs métalliques qui reviennent très rapidement et très facilement à l'état fixe ; enfin, comme l'ont prouvé des essais effectués avec des tiges de platine, d'aluminium et d'autres métaux, l'oxydation joue un rôle important dans l'arc voltaïque ; avec le charbon, elle a peu d'importance, parce que les produits de l'oxydation du carbone sont gazeux, tandis que, entre deux électrodes métalliques, il est difficile et même impossible d'obtenir un arc à courants alternatifs ; on y arrive très facilement, au contraire, comme l'avait déjà constaté Jamin entre une électrode métallique et une électrode de charbon.

Arc électrique triphasé. — C'est à M. Mercanton que l'on doit les essais les plus importants effectués sur l'arc triphasé[1]. Comme l'indique son nom, l'arc triphasé est constitué par trois arcs monophasés, brillant successivement entre chaque paire de charbons s'éteignant et se rallumant chacun deux fois par période ; il s'ensuit qu'il y a constamment au moins deux arcs

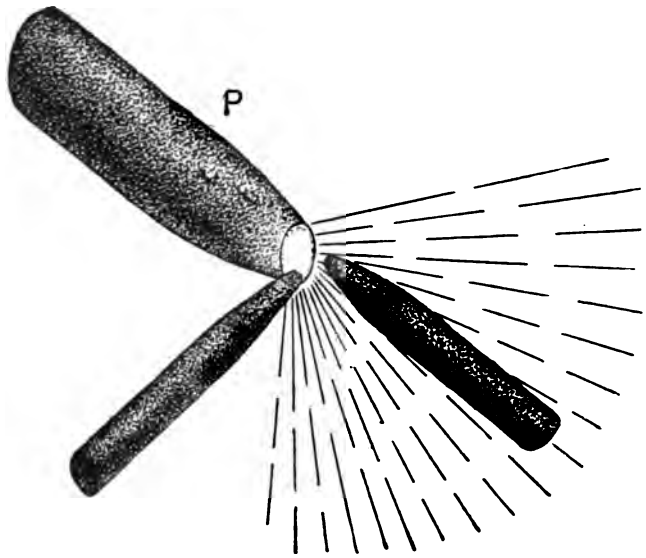


Fig. 21. — Arc électrique produit entre deux charbons négatifs et un positif.

en activité, ce qui réduit dans de très fortes proportions le refroidissement du foyer, en permettant de prévoir une diminution corrélative de la puissance exigée par bougie. L'appareil comporte trois charbons, reliés chacun à une phase du courant. Ils forment une pyramide triangulaire régulière, au sommet de laquelle l'arc est maintenu uniquement par le jeu des forces électrodynamiques ; quant à l'aspect du foyer lumineux, il dépend de la nature des charbons employés ; ceux-ci doivent être riches en substances susceptibles de se volatiliser et de nourrir l'arc ; on a employé avec succès les charbons à mèche ; en revanche, les charbons pleins ne donnent pas de

1. *L'Éclairage Électrique*, 1904.

bons résultats. Les extrémités des charbons apparaissent à l'œil placé sur l'axe de la lampe comme trois points brillants enserrant le triangle lumineux des gaz incandescents.

Arc à plusieurs courants. — Bien que généralement l'arc soit formé seulement entre deux électrodes de charbon, et sur un seul circuit, il est facile de produire des arcs par la

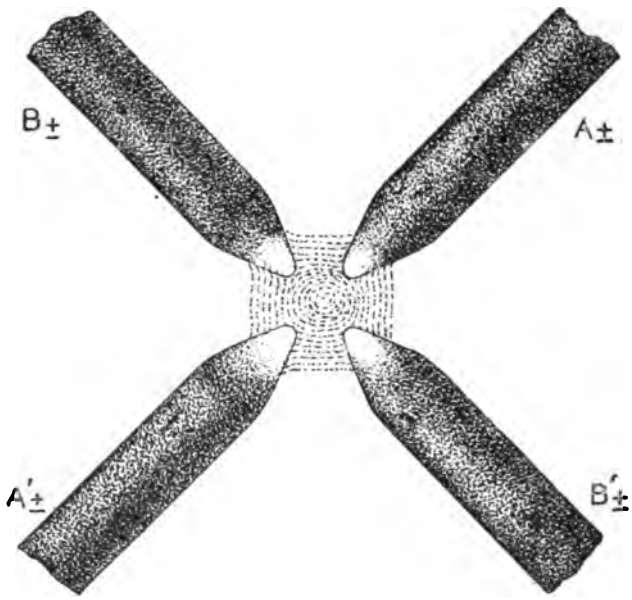


Fig. 22. — Arc électrique produit par l'intersection de deux courants alternatifs diphasés.

combinaison de deux ou plusieurs courants, et avec trois électrodes et davantage. C'est E. Thomson qui a fait le premier des recherches dans ce sens ; il a produit l'arc avec deux électrodes positives et une négative, avec un charbon positif, et deux, trois charbons négatifs et même un plus grand nombre, enfin avec deux charbons positifs et deux négatifs ; il a pu aussi développer des arcs se traversant l'un l'autre, en employant quatre charbons convergeant tous vers un même point et reliés deux par deux à des circuits électriques différents. Il a même com-

biné des arcs à courants continus avec des arcs à courants alternatifs et obtenu de curieux et intéressants effets en croisant deux arcs formés par des courants alternatifs diphasés. Ce sont ces expériences que représentent les deux figures ci-jointes ; dans la figure 21, deux courants sont envoyés dans le charbon positif P ; au sortir de ce charbon, ils divergent vers les deux charbons négatifs; la figure 22 représente un arc formé par intersection de deux courants alternatifs diphasés; dans cette expérience, il se produit des échanges successifs de courant entre les quatre charbons dans des directions différentes, de telle sorte que la flamme de l'arc apparaît comme une boule étincelante de feu suspendue entre les quatre pointes.

Variations d'éclat de l'arc à courant alternatif. — Arcoscope de M. Hospitalier. — Si nous étudions l'arc alternatif en projection, comme nous l'avons fait pour l'arc continu, nous voyons, comme nous devons nous y attendre, que les deux charbons ont un aspect identique, et c'est à peine si le charbon supérieur est plus brillant, c'est-à-dire plus chaud à cause du courant d'air ascendant; mais cette identité n'est qu'apparente, car, évidemment, chaque charbon est tantôt positif, tantôt négatif; seulement ces changements sont si rapides qu'il n'est pas possible de les suivre à l'œil ; mais, par un procédé très ingénieux, on peut les faire paraître assez lents pour pouvoir les examiner avec facilité; on se sert pour cela d'un appareil auquel M. Hospitalier a donné le nom d'*arcoscope :* il se compose en principe d'un petit moteur asynchrone, à courants alternatifs simples, sur l'axe duquel est monté un disque opaque portant des fentes étroites en nombre égal au nombre de paires de pôles du moteur ; ce disque est interposé sur le chemin des rayons lumineux émis par un arc; si le disque est disposé de telle façon qu'il puisse faire juste un tour à chaque alternance de l'arc, c'est toujours le même charbon qu'on aperçoit comme positif et toujours le même comme négatif; mais si le disque tourne un peu moins vite, ceci n'est exact qu'à peu près, car chaque charbon paraît tantôt positif,

tantôt négatif, mais assez lentement pour qu'on puisse suivre ces variations.

Action d'un champ magnétique sur l'arc électrique. — Comme l'arc voltaïque n'est, à proprement parler, qu'une vapeur incandescente traversée par un courant, il doit obéir aux lois générales formulées par Ampère sur les actions réciproques des aimants et des courants. C'est ainsi qu'un courant agit sur l'arc comme sur un conducteur mobile, l'attirant ou le repoussant conformément aux principes fondamentaux de l'électrodynamique ; ces actions ont même été utilisées dans certains appareils d'éclairage. La terre a également une action très appréciable sur l'arc ; en disposant les charbons horizontaux dans une position perpendiculaire au plan du méridien magnétique, Despretz avait trouvé l'arc plus long lorsque le courant suivait dans l'arc le même sens que le courant terrestre. Il est une expérience très intéressante qui permet de montrer très facilement l'action exercée par un aimant sur un arc voltaïque. On amène en regard de l'arc produit normalement entre deux tiges de charbons verticales les deux pôles d'un fort électro-aimant ; on voit alors l'arc se courber, puis se transformer en un dard long et bruyant (*fig.* 23), semblable à celui du chalumeau ; l'électro-aimant peut même, dans certains cas, souffler l'arc ; mais l'expérience réussit d'ailleurs très bien avec un petit aimant. Nous verrons plus loin les applications importantes de ce phénomène.

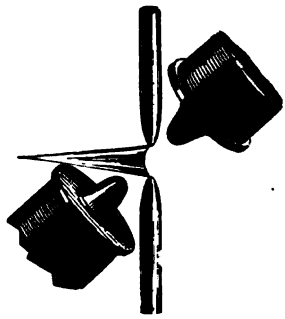


Fig. 23. — Action d'un champ magnétique sur l'arc électrique.

Constitution des charbons à arc. — Ce ne fut que vingt ans environ après la découverte de Davy qu'on proposa pour la première fois d'employer l'arc pour l'éclairage ; mais, pendant très longtemps, on ne l'utilisa qu'exceptionnellement,

soit pour des démonstrations de cours, soit comme source de lumière très intense pour quelques usages spéciaux. Aujourd'hui l'arc est devenu l'une des sources d'éclairage les plus nécessaires ; à l'époque de Davy, tout manquait pour réaliser ce que nous voyons aujourd'hui : les charbons qu'il employait étaient des charbons de bois éteints dans l'eau ou le mercure; ils brûlaient trop vite, et, si l'on voulait avoir un éclairage de longue durée, il fallait opérer dans le vide; de plus ces charbons présentaient une dureté insuffisante et contenaient des impuretés regrettables; et comme, à cette époque, l'énergie électrique n'était fournie qu'au moyen de piles, toute application réellement pratique devenait impossible ; enfin, le manque de régularité dans son fonctionnement et le défaut d'appareils permettant d'obtenir une distance constante des charbons et indépendante de leur usure, s'opposèrent à son emploi. Ce n'est que vers 1840 que Foucault trouva, dans les dépôts formés dans les cornues à gaz, un charbon dur et bon conducteur, pouvant être facilement taillé en baguettes ; il brûlait du reste assez lentement à l'air, et dispensait par suite d'opérer dans le vide; malheureusement le prix de revient en était considérable et la production trop faible; il manquait aussi d'homogénité, renfermait des matières terreuses, principalement de la silice, qui fondait, faisait très souvent éclater le charbon et produisait des sifflements ; on chercha alors à produire un charbon artificiel; ce fut Bunsen qui réalisa la solution de ce problème en fabriquant pour sa pile des agglomérats formés par de la houille sèche finement pulvérisée, mélangée à de la colle; le tout était cuit au four, puis trempé dans du sirop de sucre, cuit de nouveau et ainsi jusqu'à ce que le charbon fût devenu absolument compact.

En 1846, Staite et Edwards firent breveter un procédé analogue pour la fabrication de charbons destinés à la lumière électrique. Peu de temps après, Jacquelin obtint des charbons très purs au moyen du goudron de houille; mais il ne put réussir à installer une fabrication pratique, pas plus qu'Archereau, à qui l'on doit cependant le procédé de fabrication à la

filière. Le Molt se servit également du goudron et de différentes poudres de charbon qu'il purifiait en les immergeant dans des acides. C'est M. Carré qui arriva le premier à une production industrielle de ces charbons, principalement par l'emploi d'une presse hydraulique pour le passage à la filière; la pâte qu'il employait avait la composition suivante :

Coke très pur en poudre fine	15 parties.
Noir de fumée calciné.....	5 —
Sirop (30 de sucre, 12 de gomme).....	7 à 8

Les charbons que l'on fabrique aujourd'hui sont formés d'une pâte dont la base essentielle et dominante est le charbon de cornue soigneusement trié et débarrassé des scories; on recueille les grains qui sont passés sous une meule et l'on obtient ainsi une poudre que l'on tamise et que l'on débarrasse de toutes les impuretés; on mélange ensuite à chaud la poudre avec du goudron, afin de faire bien tenir la masse et en former une pâte homogène. On utilise ensuite une pression pouvant dépasser 250 kilogrammes par centimètre carré, qui a pour but de rendre la masse plus compacte; les crayons de charbon sortent ensuite par une filière dont les trous ont des dimensions variables selon les résultats à obtenir. Enfin les crayons sont cuits à la plus haute température possible, à 1.600° environ, dans des creusets en terre réfractaire, pendant vingt à vingt-cinq jours. MM. Girard et Street ont inventé un procédé très ingénieux de fabrication électrique des charbons, que nous décrirons dans le chapitre spécial réservé au carbone.

Très souvent les charbons modernes sont munis d'un cylindre central ou *âme* (ou mèche), qui présente une composition différente du charbon lui-même; ces charbons se taillent beaucoup plus facilement et donnent un arc plus régulier; l'âme est composée d'un charbon très tendre, mélangé de sels (silicate de potasse) dont les vapeurs en se mélangeant à celle de l'arc augmentent sa conductibilité et permettent d'opérer à des tensions électriques inférieures à celles que l'on utilisait autrefois.

Usure des charbons. — C'est un fait constaté depuis longtemps et comme lié au phénomène de l'arc que les deux crayons entre lesquels se forme l'arc électrique s'usent au fur

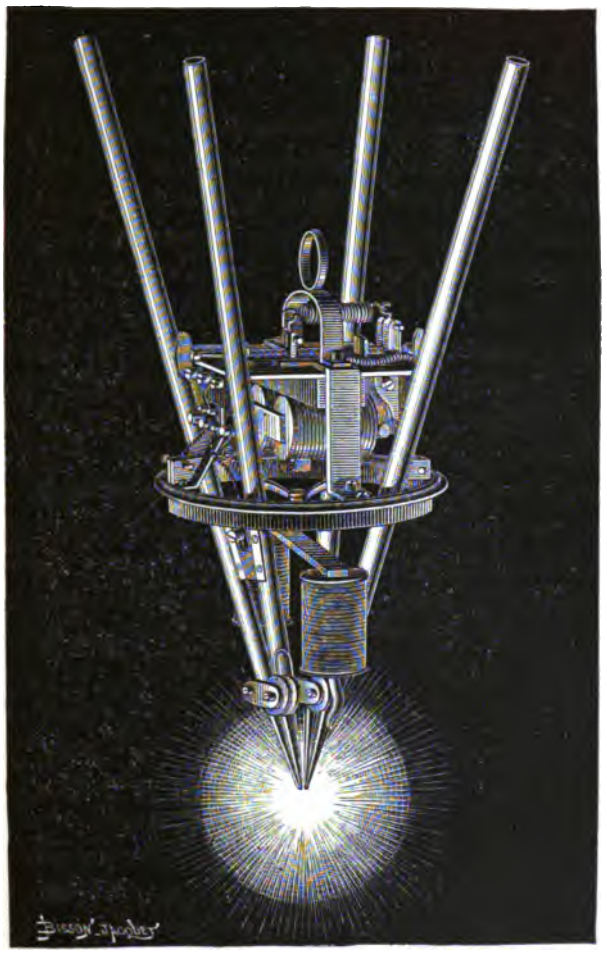


Fig. 24. — Brûleur électrique Gérard.

et à mesure de leur fonctionnement ; si l'on emploie des courants continus, le charbon relié au pôle positif s'use beaucoup plus rapidement que le charbon relié au pôle négatif ; approximativement, le charbon positif a une usure double du négatif pendant

le même temps; c'est pour cela qu'on a l'habitude d'employer des charbons positifs d'un diamètre double de celui des charbons négatifs, afin d'éviter l'emploi d'un mécanisme faisant avancer le premier deux fois plus vite que le second pour maintenir fixe le foyer lumineux; si l'on emploie des courants alternatifs, l'usure est naturellement à peu près la même pour les deux charbons.

La *fig.* 24 représente le brûleur Gérard qui a été utilisé dans l'éclairage vers 1880 et qui n'est qu'une modification apportée à la lampe Rapieff (1876). Il se compose de quatre charbons constituant les quatre arêtes d'une pyramide quadrangulaire, dont le sommet est situé à la partie inférieure de l'appareil; les charbons peuvent descendre uniquement par leur propre poids. Un système d'électro-aimant, de vis de réglage et de ressorts sert à maintenir l'arc au sommet des pointes de charbon et à les régler.

Suivant l'intensité du courant, les charbons doivent avoir des diamètres différents; on emploie généralement les diamètres suivants : 2 à 4 millimètres pour une intensité variant entre 2 et 5 ampères, 5 à 8 millimètres pour une intensité variant entre 5 et 8 ampères, 12 à 25 millimètres pour une intensité variant entre 12 et 20 ampères. D'après M. Laffargue, pour un régime donné (8 ampères, 42 volts), on remarque sur le charbon positif : 1° un cratère creusé en forme de calotte sphérique concave; 2° une zone de forme ogivale dans laquelle le carbone paraît entièrement débarrassé des produits de la distillation; 3° une autre zone de forme ogivale, continuant la deuxième zone. Sur le charbon négatif, on distingue : 1° la pointe ou l'extrémité en forme de calotte sphérique convexe; 2° un tronc de cône raccordant la pointe au cylindre du crayon.

Perfectionnements apportés au fonctionnement de l'arc électrique. — C'est vers 1850 qu'apparaît le premier régulateur de charbon, imaginé en France par Foucault. Ce régulateur était réalisé par un mécanisme d'horlogerie permettant de rapprocher les deux cylindres de charbon dès que

la distance qui les séparait menaçait d'amener l'arc à l'extinction. Ces deux porte-charbons étaient montés sur des tiges à crémaillères qui, au moyen de roues convenablement disposées et d'un électro-aimant, permettaient à l'arc de jaillir continuellement tout en maintenant la lumière dans une position fixe ; ce régulateur fut peu après modifié par Serrin et Duboscq, qui le rendirent d'un emploi plus pratique.

Mais la question s'élargit au moment où Gramme inventa la machine dynamo-électrique : cette découverte mit dans la main des industriels une source d'énergie puissante et rendit possibles les derniers perfectionnements à apporter. Le défaut de tous les appareils précédents était qu'ils ne pouvaient marcher plusieurs sur un même circuit, car l'organe régulateur, l'électro-aimant, étant placé dans le circuit principal, ses variations du magnétisme influaient sur l'intensité du courant et par suite sur la fixité de la lumière : c'étaient des monophotes. Il fallait donc trouver un moyen de rendre ces appareils indépendants les uns des autres : on y est arrivé par l'emploi des régulateurs polyphotes ou à division, qui permirent d'en placer plusieurs sur un même circuit ; il y eut deux solutions principales : celle de Lontin, appliquée dans les régulateurs dits à dérivation (Mersanne, Gramme), et celle de Siemens, appliquée dans la lampe dite différentielle. Avec ces deux systèmes on obtenait l'indépendance complète des lampes, de telle sorte qu'un arc venant à manquer, il ne rompait pas le circuit et laissait fonctionner les autres.

Les régulateurs que l'on emploie couramment aujourd'hui sont basés sur ces mêmes principes. Pour le réglage, on met à profit la variation soit de l'intensité du courant quand la résistance de l'arc, c'est-à-dire sa longueur, varie, soit de la différence de potentiel entre les deux charbons, ou encore les effets réunis de ces deux variations.

Bougie Jablochkoff. — Il existe un mode de production de l'arc qui dispense de tout régulateur, quel qu'il soit, et qui, bien que n'étant presque plus utilisé à l'heure actuelle,

mérite de l'intérêt ; nous voulons parler de la *bougie électrique Jablochkoff*. Vers la fin de l'année 1876, un jeune officier de l'armée russe, M. Jablochkoff, donna une nouvelle disposition aux charbons des lampes à arcs utilisées jusque-là et constitua ce qu'on a appelé depuis les bougies électriques ; une bougie se compose de deux charbons parallèles séparés dans toute leur longueur par une substance isolante et fusible (*fig.* 25), généralement constituée par un mélange de plâtre et de kaolin (colombin). Elle est assujettie dans une pince métallique dont les branches communiquent avec les fils conducteurs, amenant le courant d'une dynamo. Le courant ne peut passer de l'une des baguettes à l'autre que par l'extrémité supérieure, où se trouve une couche conductrice obtenue en plongeant les charbons dans une pâte formée de plombagine et d'eau gommée. A mesure que les deux baguettes se consument, la chaleur développée par l'arc fait fondre le colombin et dégage progressivement les baguettes ; la lumière continue ainsi à se produire jusqu'à ce que la bougie soit consumée. Naturellement il est nécessaire d'employer un courant alternatif pour que les deux baguettes s'usent également ; sans cela le charbon positif s'usant beaucoup plus vite que le négatif, l'arc serait rompu et par suite éteint dans un temps très court ; cependant, dans ses premières recherches, Jablochkoff avait d'abord cherché à compenser l'inégale combustion des deux charbons soumis à un courant continu en donnant au charbon positif un diamètre double du négatif ; mais si, par ce procédé, les deux charbons se maintenaient à la même hauteur, il n'en était pas moins vrai que le plus mince rougissait sur une plus grande longueur, ce qui est évidemment un grave inconvénient ; aussi n'emploie-t-on aujourd'hui que le

Fig. 25. Bougie électrique Jablochkoff.

courant alternatif, qui permet d'avoir deux charbons égaux.

Différentes modifications ont été apportées à la bougie Jablochkoff dans le but d'en faciliter le fonctionnement: les principales sont celle de Wilde, qui consiste à supprimer le colombin, celle de Debrun, et enfin celle de Jamin qui a pour but de maintenir l'arc à l'extrémité des tiges de charbon par l'action d'un courant circulant autour de ces tiges et exerçant son action sur celui qui les traverse.

Charbons métallisés. — Il existe différents procédés permettant d'obtenir d'une lampe toutes les qualités qu'on peut en exiger tant au point de vue de l'économie des charbons que de la quantité de lumière qu'elle peut fournir ; quand on éteint un arc électrique fonctionnant depuis un certain temps, on remarque que les deux charbons sont rouges sur une grande longueur à partir de la pointe, et principalement le charbon positif; cette incandescence, que l'on n'aperçoit pas pendant le fonctionnement de l'arc, à cause de l'éclat de ce dernier, entraîne une combustion du charbon en présence de l'air et par suite son usure latérale ; en les métallisant, on peut augmenter leur durée de 15 0/0 à 20 0/0 ; bien que cela ne se pratique plus guère aujourd'hui, indiquons cependant que Reynier, vers 1875, avait trouvé un moyen très simple d'obvier à cet inconvénient en déposant électrolytiquement sur les charbons une couche mince de nickel ou de cuivre ; l'usure inutile se trouvait alors considérablement réduite, et la taille des charbons était modifiée, comme l'indique la figure 26.

Depuis quelques années on fabrique dans l'industrie des charbons dont la pâte est additionnée de sels de différents métaux ayant pour but d'augmenter le rendement lumineux. La lampe Bremer, qui a figuré à l'Exposition de 1900, a attiré de nouveau l'attention sur l'intérêt que présente l'emploi des charbons métallisés ; malheureusement leur usage courant est encore assez limité, par suite de fluctuations qui se produisent dans le fonctionnement de l'arc; en faisant varier la base

des sels métalliques employés, on obtient des arcs différemment colorés ; le rendement de ces lampes est à peu près double de celui des lampes à arc ordinaires. Le professeur Wedding, qui a fait de nombreux essais à ce sujet, prétend

Fig. 26. — Expérience de Reynier sur les charbons métallisés.

que le meilleur pourcentage de métallisation pour le charbon positif seul correspond à 15 0/0 environ, parce que, au delà, il y a des inconvénients ; dans certaines expériences, différentes substances métallisantes ont été étudiées ; avec les sels de calcium, la lumière est jaune ; elle est rouge avec les sels de strontium et blanche avec les sels de baryum. Il

résulte également de ces différents essais que ce sont les sels de calcium qui donnent les meilleurs résultats au point de vue du rendement. M. Wedding signale également les analyses des gaz produit par les combustions des charbons métallisés, qui n'ont révélé aucun produit dangereux.

Il y a à peine quelques mois, de nouveaux perfectionnements ont été apportés aux charbons minéralisés, en vue de régulariser leur lumière ; il résulte des essais qui ont été faits que les sels d'alumine et de magnésie sont bien moins éclairants que les sels de calcium et que la coloration rouge des sels de strontium est trop accentuée ; actuellement le meilleur sel que l'on connaisse est le *spath fluor*. Malheureusement cette substance donne une teinte très jaunâtre qui devient rouge lorsque l'arc fonctionne sous une trop forte intensité ; en outre les charbons au spath fluor ou autres composés de calcium (le spath fluor est un fluorure de calcium) donnent une lumière trop variable [1]. M. Bremer a indiqué l'addition de fondants, en particulier le bore, la soude, la potasse, les silicates, dans les charbons contenant des sels métalliques, afin de mieux faire couler les scories. Mais aucun de ces corps ne blanchit suffisamment la lumière et ne la rend fixe ; on a mélangé alors avec les sels de calcium, tels que les fluorure, oxyde, carbonate, phosphate, ou autres corps minéraux éclairants, une quantité assez grande de borates alcalino-terreux, ou autres borates similaires, seuls ou combinés avec les sels alcalins ; on a désigné ces matières sous le nom de *substances régulatrices*, car elles suppriment en effet les variations brusques d'intensité lumineuse ; ces composés sont principalement les borates de baryum, de strontium, de magnésium et d'aluminium. Celui qui produit le meilleur résultat est sans contredit le borate de baryum ; mais une proportion trop forte de ce composé diminue le rendement lumineux de l'arc ; en faisant varier la proportion de borate de baryte employée ou par addi-

1. *L'Électricien*, 24 mai 1904.

tion de borate de soude, on peut obtenir une lumière blanche, verdâtre ou jaunâtre : elle devient jaune plus sombre si l'on remplace une certaine quantité de borate de baryte par du borate de potasse, plus verte si on la remplace en partie par du borate de magnésie, ou enfin plus rose si on emploie du borate de strontiane.

L'effet principal et utile du borate de baryte est de régulariser la fusion et la volatilisation des sels auxquels il est mélangé et de faire ainsi disparaître presque complètement les variations brusques d'éclat auxquelles donnent lieu les charbons ordinaires. L'emploi des sels excitants de potassium mélangés avec les borates régularisateurs est à recommander ; c'est ainsi qu'une bonne composition de pâte correspond à 35 ou 50 0/0 de charbon, à 35 ou 50 0/0 de spath fluor ou autres sels de calcium, et à 5 ou 15 0/0 d'un mélange de borate de baryte, de chaux, de strontiane, de potasse ou de soude. Pour les âmes des charbons, la quantité de charbon peut être beaucoup plus petite quand on veut obtenir un arc très minéralisé. Quant au mélange des borates régulateurs avec les sels éclairants de chaux, on l'effectue de préférence avant leur introduction dans la pâte de charbon, soit par voie sèche, soit par voie humide, en mettant les sels pulvérisés dans l'eau et en les agitant ensemble, soit enfin par voie ignée en fondant ensemble les sels avant de pulvériser la masse définitive. La pâte au charbon se fabrique sans aucune particularité intéressante ; une fois mélangée avec les sels et agglomérants usuels, on la passe à la filière et on la cuit, en ajoutant ou non des âmes suivant les procédés ordinaires. On peut même ajouter aux âmes les mêmes borates, seuls ou combinés avec des borates alcalins ; on obtient ainsi de bons résultats.

En somme, bien que la plupart des sels mentionnés ci-dessus soient connus dans la pratique des charbons minéralisés, on n'avait pas reconnu jusqu'ici le rôle régularisateur de la vaporisation des composés minéraux, en combinaison avec les substances éclairantes, ni la proportion convenable

à mélanger avec les sels ordinaires, afin d'obtenir un arc donnant une lumière intense sans rendre les scories trop fusibles.

L'arc voltaïque entre deux tiges métalliques. — Arc au mercure. — Dans l'arc au charbon, il s'opère une véritable distillation des électrodes, et ce fait explique les différences de couleur qu'on observe, si, au lieu de charbon, on se sert de métaux ; si, en effet, nous remplaçons les deux tiges de charbon par deux tiges de cuivre, par exemple, nous obtenons un arc parfaitement stable et la couleur de la flamme prendra, cette fois, une teinte verte, due aux vapeurs de ce métal, au lieu d'être d'un bleu violet comme auparavant; comme le savent tous ceux qui en ont fait l'expérience, cette lumière est extrêmement fatigante pour les yeux, bien qu'étant du plus bel aspect. L'arc est également très stable avec des tiges d'argent ; mais, dans ce cas, la lumière est bleuâtre. Le fer, qui donne pareillement un arc très stable, possède la particularité de s'éteindre instantanément si on l'aimante au moyen d'un courant peu intense circulant dans des bobines placées autour des deux tiges ; depuis quelque temps on utilise l'arc au fer pour les applications photothérapiques, car il a été constaté que sa richesse en radiations actiniques dépasse celle de l'arc au charbon. L'arc au zinc, qui est d'un bleu opalin, est au contraire d'une grande instabilité et possède un aspect des plus curieux : il siffle, se contourne de toutes façons en produisant des fumées abondantes d'oxyde de zinc.

L'arc au mercure qui a été l'objet de nombreuses et récentes études au sujet de son emploi dans l'éclairage, doit être formé de préférence dans le vide en raison de la nocivité des vapeurs de mercure. M. Steinmetz, qui s'en est particulièrement occupé, a fait d'intéressantes remarques à ce sujet. On sait que l'une des difficultés à obtenir cet arc réside dans l'amorçage; la méthode générale consistant à rapprocher les deux électrodes et à les écarter ensuite, n'est guère applicable

pour des arcs très longs; certains physiciens ont provoqué cet amorçage par un courant à haute tension ; mais cette méthode n'est pas très favorable au groupement en série, qui est précisément intéressant pour l'arc au mercure, en raison de la faible tension qu'il demande [1] : un arc de 80 à 90 volts a $1^m,50$ de longueur.

M. Weintraub a imaginé un dispositif magnétique qui réussit, paraît-il, très bien, mais sur lequel nous ne pouvons pas cependant nous étendre. L'arc au mercure est très stable ; sa lumière est vert bleuâtre, par suite de l'absence de rayons rouges et orangés dans le spectre du mercure ; cette lumière ne peut donc pas être utilisée d'une manière générale, bien qu'il soit démontré que la fatigue que causent les foyers lumineux artificiels provient surtout des rayons rouges et orangés qu'ils émettent ; l'arc au mercure ne convient nullement pour la comparaison des couleurs, car celles-ci n'apparaissent pas avec leur véritable nuance : le rouge apparaît brun ; il donne, par contre, des effets très brillants dans le cas où le vert est la couleur prédominante ; la végétation y prend par cela même des teintes très vives et très belles; au point de vue du courant, l'arc au mercure fonctionne sur le continu comme sur l'alternatif.

Ajoutons à cela que MM. Jamin et Maneuvrier ont montré que l'arc alternatif entre métal et charbon possède la curieuse propriété de passer plus facilement du métal au charbon que du charbon au métal.

Intensité lumineuse de l'arc. — L'arc électrique est accompagné d'une lumière éclatante dont la plus grande partie émane de l'extrémité du charbon positif, qui, ainsi que nous l'avons déjà dit, se creuse en un éblouissant cratère, tandis que le négatif se taille en pointe pendant le fonctionnement; aujourd'hui l'usage de la lumière par arc est journalier dans les ateliers de photographie; comme avec la lumière solaire, on peut avec

1. *Le Génie Civil*, 1903.

l'arc électrique tirer des épreuves au ferro-prussiate ; on peut également l'utiliser pour produire la phosphorescence de certaines substances.

Lorsque l'on veut mesurer l'intensité lumineuse d'une source quelconque de lumière, on la compare généralement à une autre choisie comme unité, d'après les rayons que la première émet horizontalement : l'unité choisie aujourd'hui est la bougie décimale. Avec l'arc voltaïque, on ne peut pas procéder aussi simplement, car, suivant qu'il est alimenté par des courants continus ou alternatifs, l'expérience varie; en effet, si nous nous servons de courants continus, le charbon positif, étant creusé en coupe, rayonne principalement vers le bas et renvoie le rayon maximum dans une direction faisant environ un angle de 50° avec l'axe vertical passant par les charbons; les autres rayons vont en diminuant; en portant sur ces lignes des longueurs proportionnelles aux intensités lumineuses mesurées et en prenant la moyenne des différentes intensités que l'on a mesurées, on obtient « l'intensité moyenne sphérique », qui est l'intensité d'un foyer dont tous les rayons possèderaient la même longueur, c'est-à-dire la même intensité de lumière; la courbe de ce foyer serait une circonférence ; on peut ne considérer que les rayons lumineux émis au-dessous du plan horizontal perpendiculaire à l'axe des charbons : on a alors l'intensité moyenne « hémisphérique » en prenant, comme précédemment, la moyenne des intensités correspondantes. Avec un arc alimenté par des courants alternatifs, on trouve deux maxima, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de l'horizon, à 60° environ de l'axe horizontal; on emploie dans ce cas des réflecteurs qui ont pour but de rabattre la quantité de lumière dispersée en l'air.

Il existe un artifice permettant d'envoyer dans une direction donnée le rayonnement de la concavité positive : il suffit de porter en arrière l'axe du charbon positif; pour obtenir le maximum d'effet, il faut incliner légèrement les charbons de manière à démasquer complètement le charbon positif, si la longueur de l'arc le permet; suivant certains physiciens, la lumière envoyée horizontalement est environ le triple de celle

que fournissent les charbons lorsqu'ils sont disposés sur le prolongement l'un de l'autre.

On dispose quelquefois les arcs « en vase clos », dans le but de diminuer l'usure des charbons ; mais le récipient se recouvre alors le plus souvent d'une couche épaisse de charbon ; on a trouvé cependant des procédés permettant d'éviter cet inconvénient : les charbons ont alors une durée plus longue que celles qui fonctionnent à l'air libre.

Action de l'hydrogène sur l'arc. — Dans l'air, l'arc électrique produit de l'ozone et donne également naissance à de

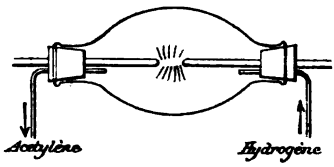


FIG. 27.—Action de l'hydrogène sur l'arc électrique (expérience de M. Berthelot, 1862).

l'acide carbonique ; dans une atmosphère d'hydrogène, il fournit de l'acétylène ; ce dernier résultat est très intéressant, car c'est lui qui a permis à M. Berthelot de réaliser la synthèse de ce dernier gaz. Pour réaliser cette expérience, il prenait une ampoule de verre ouverte à ses extrémités (*fig.* 27), par lesquelles pénétraient deux tiges de charbon entre lesquelles jaillissait un arc électrique. Un courant d'hydrogène produit par l'action du zinc sur l'acide sulfurique traversait cette ampoule et au contact de la vapeur de carbone donnait naissance à de l'acétylène ; ce gaz était alors absorbé par un réactif de chlorure cuivreux ammoniacal. C'est le seul carbure d'hydrogène qui ait été formé par union directe du carbone et de l'hydrogène.

Température de l'arc voltaïque. — L'étude de la température de l'arc électrique a fait l'objet depuis sa découverte de recherches d'un grand nombre de savants, car, comme on le sait, cette température est extrêmement élevée : le platine y fond comme la cire à la flamme d'une bougie, les corps les

plus réfractaires y sont très rapidement fondus ou même réduits en vapeur. Despretz et, après lui, d'autres savants ont fait sur la chaleur de l'arc des expériences très intéressantes : une baguette de charbon introduite dans le foyer d'une lampe à arc se ramollit, se courba, se souda à elle-même. M. Rosetti (1879) estimait la température de l'extrémité positive égale à 4.000°, celle de la pointe négative à 3.000°, l'arc lui-même étant à la température de 4.800° environ. Comme nous le verrons, d'après ce qui va suivre, ces chiffres ne concordent pas d'une façon absolue avec ceux qui ont été indiqués dernièrement, mais ils nous montrent cependant que l'intérêt de cette question avait depuis longtemps captivé l'attention des savants.

Despretz fit sur l'arc l'expérience suivante : de petits fragments de charbon de diverses provenances furent placés dans un creuset en charbon pris pour électrode positive; ils se transformèrent sous l'action de l'arc en globules de graphite incrustés au fond du creuset. Le diamant, de même que les autres variétés de carbone, donna du graphite : cela avait été du reste déjà démontré par Fizeau, Foucault (1844) et Jacquelin (1847). M. Moissan a rendu cette expérience très visible en projetant sur un écran, au moyen d'un faisceau de lumière électrique très puissante l'image des deux charbons au milieu desquels on fait jaillir un arc : l'un des charbons, légèrement creusé, supporte un petit diamant de 150 milligrammes environ dont l'image est projetée. On approche alors très doucement et très lentement les charbons de manière à échauffer progressivement le diamant pour qu'il n'éclate pas. Quand la température est suffisamment élevée, le diamant porté à l'incandescence foisonne sans fondre et se recouvre entièrement de graphite. Si l'on examine ce graphite, l'expérience une fois terminée, on voit qu'il se présente sous forme de lamelles hexagonales.

A la température de l'arc, la forme stable du carbone est donc le graphite. En plaçant les charbons dans le vide, Despretz vit se former un corps noir, remplissant l'appareil au bout d'un temps très court, déposant sur les parois une poussière

très abondante, laquelle n'est autre chose que du graphite. Il a même paru à ce physicien qu'en ralentissant la sublimation, on pourrait obtenir le carbone cristallisé en petits octaèdres très réguliers, et reproduire ainsi le diamant, expérience qui a été faite récemment par M. Moissan, par des procédés que nous décrirons plus loin. Dans l'expérience de Despretz, consistant à placer les charbons dans le vide, le charbon s'était, d'après ce physicien, volatilisé et avait cristallisé par refroidissement en donnant du graphite. Le carbone n'est donc plus aujourd'hui ce corps absolument fixe des anciens alchimistes : il est volatil, mais seulement à une très haute température.

Recherches de M. Violle. — C'est M. Violle qui a démontré le premier que la température de l'arc électrique était voisine de 3.500° et pour ces recherches il a expérimenté sur un arc produit dans des conditions très différentes et alimenté soit par un courant de 10 ampères sous 50 volts, soit de 400 ampères sous 85 volts; la puissance mise en jeu variait ainsi dans de très grandes limites, de 500 à 34.000 watts, c'est-à-dire de 0,7 à 46 chevaux-vapeurs et lui permettait d'arriver à une conclusion expérimentale donnant des résultats très près de la vérité. Les essais ont été effectués avec une dynamo Edison, et dans une première série d'expériences (très pénibles du reste à cause de l'éclat du charbon qui fatigue considérablement la vue) il a remarqué que la température du charbon positif, ainsi que celle des particules de carbone contenues dans l'arc lui-même ne variaient pas, quelle que soit la puissance électrique dépensée. Cette température serait celle de l'ébullition du carbone.

« J'ai entrepris, dit-il, de la mesurer. A cet effet, j'ai produit l'arc à 400 ampères entre deux charbons de grosseur telle que, après cinq ou six minutes de chauffe, l'extrémité positive présentât sur une longueur de près de 1 centimètre l'éclat qui caractérise la température limite. On avait d'ailleurs pratiqué d'avance sur le charbon positif un évidement à 2 centimètres environ de l'extrémité, et quand, par suite de l'usure du

charbon, il ne restait plus à cette extrémité qu'un bouton d'éclat bien homogène, un choc détachait ce bouton et le faisait tomber dans un calorimètre, disposé comme pour mes expériences sur les métaux réfractaires. Je rappellerai seulement que le corps chaud tombe dans un petit vase cylindrique en cuivre placé au milieu de l'eau du calorimètre. J'avais mis au fond de ce vase un disque de graphite ; un autre disque était jeté vivement sur le bouton de charbon dès que celui-ci était tombé dans le vase, puis on appliquait sur le vase son couvercle; la chaleur apportée était alors très aisément mesurée suivant le procédé habituel. Avec l'enceinte due à M. Berthelot et un système d'écrans en cartons d'amiante, on peut se préserver à peu près complètement du rayonnement de l'arc et, en tout cas, réduire assez la correction provenant de ce fait pour que deux expériences à blanc, exécutées avant et après la mesure, permettent de l'évaluer exactement. La perte de chaleur éprouvée par le bouton dans sa chute est d'ailleurs nécessairement très faible, l'ouverture du petit vase étant amenée à 10 centimètres environ des charbons, et le bouton, grâce au choc, franchissant rapidement ce court espace au milieu de la vapeur de l'arc.

« J'ai trouvé ainsi que la quantité de chaleur abandonnée par 1 gramme de charbon, ou, ce qui revient au même, la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1 gramme de graphite de 0° à la température de volatilisation du carbone est de 1.600 calories (gramme, degré centigrade). Or, d'après les expériences de Weber et de Dewar, il faut environ 300 calories pour chauffer 1 gramme de graphite de 0° à 1.000°. Il reste 1.300 calories attribuables à l'échauffement depuis 1.000° jusqu'au point de volatilisation du carbone. Si nous admettons qu'au-dessus de 1.000° la chaleur spécifique du graphite ait sa valeur théorique 0,52, ces 1.300 calories représentent 2.500°, de sorte que *la température cherchée est de* 3.500°. Telle est la température de la partie la plus chaude du charbon positif ainsi que de l'arc, ou la température de volatilisation du carbone. »

Cette température, qui est la plus haute que l'on puisse pro-

duire si commodément, a été surpassée toutefois, car M. Berthelot a établi l'existence de températures effectives voisines de 4.000° et même de 4.500° par la mesure des pressions développées à volume constant, dans la combustion des mélanges de cyanogène et d'oxygène par exemple ; la méthode qui permet de calculer ces températures est fondée sur les chaleurs spécifiques.

A la suite des expériences qui viennent d'être citées, M. Moissan a indiqué que la température de l'arc paraît augmenter avec l'intensité du courant. De nouveaux essais ont été alors effectués par M. Violle, qui a opéré avec des intensités allant jusqu'à 1.200 ampères environ. En prenant minutieusement les photographies des charbons, il a pu reconnaître facilement que l'éclat du cratère du charbon relié au pôle positif ne changeait pas, l'intensité du courant variant entre 10 et 1.000 ampères. Il s'ensuit que le cratère du charbon positif est bien le siège d'un phénomène physique parfaitement défini : l'ébullition du carbone ; ce phénomène est de plus caractérisé par une température constante. Mais si l'on examine le spectre de l'arc et le spectre du charbon positif tout à la fois, on remarque que l'intensité lumineuse est différente dans les deux spectres. L'éclat du reste très brillant des raies du spectre de l'arc, varie d'un moment à l'autre ; un grand nombre de raies s'illuminent à certains moments dans toute l'étendue du spectre, et le phénomène est d'autant plus vif que l'intensité du courant est elle-même plus grande.

Il est, du reste, très logique de penser que tout doit se passer ainsi, car, si l'on admet que l'arc se comporte comme un conducteur ordinaire traversé par un courant, il se produit dans cet arc un dégagement de chaleur croissant proportionnellement à l'intensité du courant, comme cela se produit pour toute résistance métallique sur laquelle agit un courant. On voit du reste à certains moments se manifester de véritables décharges, produisant un éclat considérable, décharges qui sont dues à une variation brusque de la résistance électrique de l'arc. Étant donnés les potentiels élevés sous lesquels on agit,

il est facile de voir que l'intensité prend alors dans ce cas de grandes proportions et que la température peut devenir très élevée.

Une autre expérience qui tend à prouver que la température de l'arc croît avec l'intensité du courant est la suivante : on fait jaillir un arc entre deux tiges d'un même métal, et l'on fait pénétrer entre ces deux tiges une mince baguette de charbon ; selon la nature du métal employé, la tige de charbon s'use plus ou moins rapidement ; c'est ainsi qu'avec le cuivre elle s'use beaucoup plus lentement qu'avec le zinc ; mais ce qu'il est surtout intéressant de remarquer, c'est que dans l'arc au zinc la tige de charbon manifeste une température beaucoup plus élevée que celle à laquelle ce métal entre en ébullition. On peut donc conclure de ces expériences que l'arc au zinc est lui-même à une température très élevée, beaucoup plus haute que les deux extrémités des tiges entre lesquelles il agit. M. Violle estime, d'après cela, que la température de l'arc est généralement plus élevée que celle du charbon positif et qu'elle croît proportionnellement avec la puissance électrique qu'on lui fournit.

D'après MM. Gin et Leleux, la température de l'arc électrique croîtrait comme le carré de la densité du courant et le rapport de la résistivité à la chaleur spécifique par unité de volume de l'atmosphère de l'arc ; ces deux dernières quantités étant elles-mêmes variables avec la température, on aurait :

$$t = \frac{1}{A}\left(\frac{I}{s}\right)^2 \frac{\rho}{C}.$$

Travaux de MM. Wilson, Wanner, Le Chatelier et Féry. — Par des méthodes différentes de celles de M. Violle, MM. Wilson et Gray ont trouvé une confirmation du nombre indiqué par ce savant à 3 0/0 près, car ils trouvent 3.400°. M. Wanner trouve 3.427° pour les charbons à mèche, et 3.577° pour le charbon de cornue. M. Le Chatelier indique 4.100° en se servant de son pyromètre optique. M. C. Féry, en appliquant la loi de Stéfan, trouve une valeur égale à 3.490°

pour la température du charbon positif; mais en voulant contrôler ce résultat par l'emploi d'une méthode différente, il a obtenu des résultats un peu différents : 3.867° dans une première recherche, et 3.897° dans une autre. Pensant tout d'abord que cette divergence avec la valeur 3.490° donnée par la loi de Stéfan pouvait provenir des impuretés des charbons de la lampe dont il se servait, il fit de nouveaux essais avec des charbons graphitiques doués d'une très grande pureté, mais ils ont toujours abouti à la même solution.

MM. Wanner et Burgess ont pu dernièrement (février 1905), à la suite d'une étude sur les pyromètres à radiation, déterminer au moyen de différents types de ces pyromètres la température des cratères de l'arc. Les expériences faites avec les pyromètres Holborn-Kurlbaum, Wanner et Le Chatelier ont donné pour cette température les nombres respectifs suivants : 3.690°, 3,680° et 3.720°.

Résultats. — Nous pouvons donc résumer les résultats obtenus par les différents savants qui se sont occupés de la détermination de la température de l'arc électrique, par le tableau suivant :

Wilson et Gray	3.400°
Wanner (charbons à mèche)	3.427°
Féry (loi de Stéfan)	3.490°
Violle (calorimètre)	3.500°
Wanner (charbon de cornue)	3.577°
Wanner et Burgess (pyromètre Wanner)	3.680°
— — (pyromètre Holborn-Kurlbaum)	3.690°
— — (pyromètre Le Chatelier)	3.720°
Féry (formule de Wien)	3.867° / 3.897°
Le Chatelier (pyromètre optique)	4.100°
Rosetti (1879) (charbon négatif)	3.000°
— (charbon positif)	4.000°
— (arc)	4.800°

CHAPITRE III

CLASSIFICATION DES FOURS ÉLECTRIQUES

Fours à un seul arc à une électrode mobile. — Fours à un seul arc à deux électrodes mobiles. — Fours à arcs multiples. — Fours à résistance. — Fours à incandescence ou à résistance superficielle. — Fours à induction. — Le premier four électrique. — Fours de Siemens. — Four Louis Clerc. — Fours Cowles. — Fours Grabau. — Fours Wilson. — Four Kiliani. — Four Vincent. — Four Lelièvre. — Four Acheson. — Four Keller à capacités multiples. — Four de l'Electric Reduction C°.

Historique. — Depuis les âges les plus reculés jusqu'à notre siècle, l'homme a toujours eu besoin de hautes températures pour obtenir des métaux et fondre le verre ; mais les procédés dont il se servait au début ne lui ont pas toujours permis d'arriver au résultat qu'il souhaitait : à l'origine, ces températures élevées étaient produites par la combustion du bois et du charbon ; plus tard, quelques expérimentateurs eurent l'idée de se servir de miroirs ou de verres ardents pour concentrer les rayons du soleil et réaliser quelques expériences intéressantes ; puis, lorsque la chimie put devenir une science, les phénomènes de combustion furent l'objet d'études sérieuses, et l'emploi du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène permit d'obtenir des températures capables de volatiliser la silice et de fondre le platine. Mais c'est principalement vers le milieu du XIXe siècle que le rôle de la chaleur fut connu et qu'il amena H. Sainte-Claire Deville à l'étude de la dissociation. Malheureusement le chalumeau à hydrogène et à oxygène ne permettait pas d'arriver jusqu'à 2.000°, et il était cependant intéressant d'étudier certaines réactions chimiques et certains phénomènes particuliers à des températures plus élevées.

La découverte de l'arc voltaïque, par Davy, avait déjà donné l'idée à quelques savants de se servir de la haute température qu'il fournit pour effectuer certaines expériences; mais ce n'est que lorsque les physiciens possédèrent la machine dynamo, capable de fournir un courant puissant, que les recherches purent se multiplier et s'enrichir de succès; nous avons vu précédemment de quelles particularités intéressantes était doué le phénomène de l'arc et nous avons indiqué que la température produite par l'arc au charbon était voisine de 3.500°. On chercha donc à l'utiliser par la création d'appareils appelés d'abord fourneaux électriques, puis fours électriques, qui se divisent en un grand nombre de types. Le premier brevet de ce genre a été pris par Pichon, en 1853; Siemens, en 1879, inventa un four électrique pour la fusion et la réduction de certains composés; puis vinrent successivement par ordre chronologique des brevets, ceux de Clerc (1880), de Cowles (1885, 1886, 1887), d'Héroult (1886), de Grabau (1886), de Minet (1887), de Crompton (1888, 1893), de Readmann (1888), de Kiliani (1889), de Parker (1889, 1891), de Wilson (1890, 1891 1892), de Zerener (1892), de Moissan (1892), qui entreprit une étude étendue des réactions à haute température, de Bullier (1892), de De Laval (1892), de Niewerth (1892), de Girard et Street, (1893, 1894), etc., pour ne citer que les principaux. Un grand nombre de ces appareils ont du reste beaucoup de points communs et ne diffèrent que par quelques détails de construction.

Classification des fours électriques industriels. — Dans une étude sur les *fours électriques*, M. Paul Dupuy a établi une classification de ces appareils qui renferme à peu près tous les types que l'on rencontre généralement dans l'industrie. Dans cette étude, il fait tout d'abord remarquer que c'est M. Henri Moissan qui employa le premier avec succès, dans des expériences de laboratoire, le four électrique à la réduction de certains oxydes métalliques. Son four, que nous allons prochainement décrire, se compose d'une petite chambre constituée par des substances réfractaires, telles que la chaux ou la

magnésie, dans laquelle pénètrent deux tiges de charbons entre lesquelles jaillit un arc électrique. Depuis que les fours électriques ont été perfectionnés et que d'autres chercheurs ont étudié d'autres appareils d'après les résultats des travaux de M. Moissan, il convient de savoir quel est le genre de four électrique qu'il convient d'appliquer dans chaque cas. En examinant les divers fours actuellement existants, on constate qu'ils peuvent être divisés en trois catégories principales :

1° Les fours à arc ;

2° Les fours à résistance ;

3° Les fours à incandescence ou à résistance superficielle.

Ces trois catégories et particulièrement la première peuvent se subdiviser en plusieurs classes que nous allons examiner, en indiquant les caractéristiques de chacune d'elles[1].

1° Fours a arc. — Dans cette catégorie se placent les premiers appareils destinés à l'industrie électro-métallurgique ; elle comprend les types suivants :

A. *Fours à un seul arc à une électrode mobile.* — Dans ce four, qui est d'une extrême simplicité, l'électrode mobile est presque toujours placée verticalement : l'autre électrode est soit horizontale, soit inclinée, et constituée par des charbons situés à la partie inférieure de l'appareil ; par analogie avec le four ordinaire employé en métallurgie, on a donné à cette partie le nom de sole. Lorsque l'on veut charger le four, il suffit d'introduire la substance à traiter par la partie supérieure : au moment où l'on ferme le circuit, l'arc s'amorce et se forme entre la sole et l'électrode verticale mobile ; dès que la matière entre en fusion, c'est celle-ci qui sert d'électrode.

Pour régler l'arc, on rapproche ou on éloigne l'électrode mobile constituée toujours par un charbon artificiel très bon conducteur et de dimensions plus ou moins grandes; deux appareils indicateurs, un voltmètre et un ampèremètre, permettent à l'ouvrier de suivre commodément la marche de l'opération ; la tension que l'on emploie généralement peut

1. *Les fours électriques*, par Paul Dupuy (*Journal d'Electrochimie*).

varier entre 45 et 70 volts environ. Comme l'a fait remarquer M. Dupuy, la simplicité de ce four a été cause que chaque spécialiste en a construit un selon ses idées particulières, et c'est uniquement dans les détails de disposition et de commande de l'électrode mobile que sont basés les nombreux brevets qui se rattachent à cette catégorie. Parmi les fours pouvant être classés dans ce type, on peut citer principalement la plupart de ceux qui servent à la fabrication du carbure de calcium, du corindon, du carborundum (mais non le four Acheson), etc. Les plus connus sont ceux qui ont donné industriellement des résultats pratiques, tels que ceux de la Société des Carbures métalliques, de la Société Schuckert, de la Société Siemens et Halske, etc.

B. *Fours à un seul arc à deux électrodes mobiles.* — Dans ces types de four, les électrodes sont généralement inclinées : un système de commande qui varie avec les différents systèmes permet de relever complètement les électrodes ; dans quelques-uns de ces fours, l'arc est rendu mobile et se déplace au-dessus de la matière à traiter ; dans d'autres, au contraire, l'arc est fixe, et c'est la matière elle-même qui descend progressivement. Dans ces deux cas, la substance à traiter entoure l'arc et est introduite par la partie supérieure du four. Dans le plus grand nombre de ces fours, l'action n'est pas continue et, pour sortir la matière traitée, on est obligé d'interrompre le courant.

A ce type appartient le four construit par M. Moissan (*fig.* 28), ainsi que celui qui a été breveté par M. Street et qui sert à la fabrication des charbons électro-graphitiques. On doit remarquer que plus un système de fours présente de complications, moins il a de chance de réussir, car, dans l'industrie, il peut se produire constamment des accidents, des ruptures, des défauts de fonctionnement de certains mécanismes, etc.

C. *Fours à arcs multiples.* — Ce système a pour but de mieux répartir l'action calorifique de l'arc et d'obtenir dans l'intérieur de la chambre du four une température sensiblement égale en chacun de ses points ; en effet les deux types précé-

dents ont l'inconvénient de concentrer en un seul point l'action calorifique de l'arc ; ces fours sont en somme des variantes et des combinaisons des deux catégories de fours qui précèdent.

Le four de la Société Gin et Leleux (aujourd'hui Keller, Leleux) appartient à cette classe : il se compose de quatre

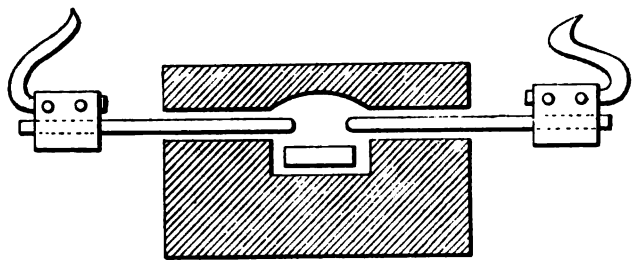


Fig. 28. — Four à un seul arc et à deux électrodes mobiles (type Moissan).

paires de charbons, produisant quatre arcs, avec une sole mobile se déplaçant sur les arcs suivant un mouvement hélicoïdal. Ce four figurait dans la classe d'Électro-Chimie, à l'exposition de 1900. On peut également citer, comme four se rattachant à cette catégorie, le four Bertolus, installé à Bellegarde : il se compose de trois charbons mobiles, se déplaçant au-dessus de la sole commune, produisant trois arcs alimentés par des courants alternatifs triphasés.

Le four Nicolaï se compose d'une couronne métallique fixe en métal recouvert d'une couche de charbon aggloméré constituant une des électrodes ; l'autre électrode est formée de plusieurs charbons disposés en cercles et qui tournent au-dessus de l'électrode circulaire où viennent se déverser les matières soumises à la réduction ; on peut citer comme four de ce genre celui de M. Memmo.

Les inconvénients de ces fours seraient les suivants : comme ainsi qu'il a été dit, la température dans ces appareils n'est pas uniforme, puisqu'elle varie proportionnellement à l'intensité du courant, on n'arrive jamais à un résultat parfait; les

fours à électrodes multiples ne semblent pas être aptes à remédier à ce grave inconvénient, car, à l'endroit où se produit l'arc et où la température est excessive, les matières sont souvent volatilisées.

De plus l'arc mobile se comporte très mal; sa résistance change très souvent et très rapidement au cours d'une même opération, et, par suite, la température subit elle-même des variations plus ou moins grandes; enfin, le déplacement ou l'introduction successive des matières à traiter ne change guère ces mauvaises conditions, et il faut alors chercher à y remédier en employant d'autres systèmes de fours que nous allons décrire.

2° Fours a résistance. — Chacun sait que, lorsqu'un courant traverse un corps présentant une certaine résistivité, il se produit une quantité de chaleur qui croît proportionnellement à l'intensité du courant, à la résistance du circuit et au temps pendant lequel agit le courant. Dans les fours à résistance, basés sur ce principe, la répartition de la chaleur se fait facilement et, c'est en cela que consiste leur supériorité sur ceux de la première catégorie. En effet, la chaleur produite étant, ainsi que nous venons de le dire, proportionnelle à la densité du courant et à la surface des électrodes, on pourra obtenir une température presque déterminée et la régler suivant les besoins de l'opération ; il sera alors facile de reproduire toujours la même température pour obtenir des résultats toujours identiques, ce qui est absolument essentiel lorsqu'on entreprend la fabrication d'un métal ou d'une matière quelconque déterminée.

En général, ces fours fonctionnent à basse tension, à 20 ou 25 volts au maximum. L'électrode plonge dans la matière qui sert elle-même de conducteur intermédiaire par rapport à la sole du four (*fig.* 29). La fusion est, en général, très tranquille, et les gaz provenant de la réaction s'échappent sans pression; de plus, les opérations effectuées avec ces fours demandent beaucoup moins de surveillance qu'avec les fours à arc proprement dits. La Société Gin et Leleux a étudié et cons-

truit des fours qui appartiennent à cette catégorie; ils servent dans la fabrication industrielle du carbure de calcium.

3° Fours a incandescence ou a résistance superficielle. — A cette catégorie appartiennent les fours dont les électrodes sont réunies par une substance conductrice permettant le passage du courant dès le début de l'opération; la matière, une fois fondue, devient conductrice, jusqu'à un certain point au moins, et la réaction se continue; cela présente le grand avantage d'économiser l'énergie électrique, car très souvent, dans

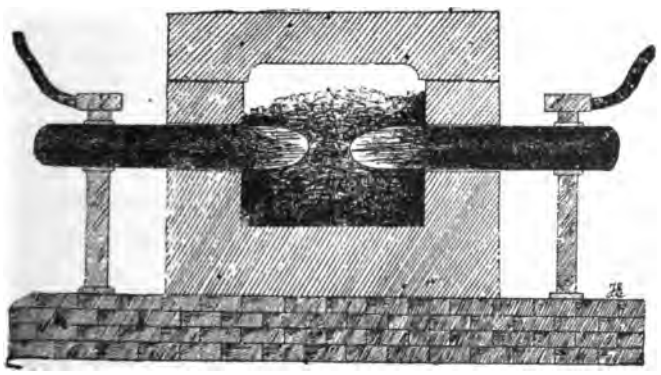


Fig. 29. — Coupe d'un four électrique à résistance.

les fours précédents, étant donnée la grande résistance de certaines matières, on est obligé d'employer des courants très intenses pour amorcer l'opération.

Dans ces derniers, au contraire, les conducteurs qui réunissent les électrodes sont généralement constitués par du charbon et sont portés jusqu'à l'incandescence en formant un lit de fusion autour duquel sont placées les matières à traiter. A ce type de four se rattachent les fours Cowles, employés pour la fabrication des alliages d'aluminium.

Tous les fours dont nous venons de parler peuvent être alimentés soit par du courant continu, soit par du courant alternatif; l'emploi de ces deux formes de l'énergie électrique a donné l'idée de classer les fours électriques en fours électrolytiques et en fours électrothermiques. M. Dupuy a fait

remarquer qu'au début on n'employait guère en grand que le courant continu ; aussi les premiers fours électriques fonctionnaient-ils avec cette forme de courant qui permet de faire de l'électrolyse, mais qui présente généralement ce désavantage que lorsqu'on a besoin d'une réaction où la chaleur seule doit agir, les produits sont souvent décomposés, ce qui est évidemment un grave inconvénient.

Les fours alimentés par des courants alternatifs présentent sur ceux alimentés par des courants continus, l'avantage que les machines alternatives sont peu délicates quant aux variations brusques de charge qui se produisent assez souvent ; dans les dynamos à courant continu, ces variations brusques peuvent au contraire détériorer rapidement les collecteurs.

Comme, en outre de cet avantage, l'énergie électrique est généralement produite par des chutes d'eau, on conçoit que le courant alternatif ait la préférence. En appliquant le courant alternatif, on a adopté, comme nous le verrons bientôt, toutes les formes de ce courant : monophasé, biphasé, triphasé. On peut citer comme application du courant triphasé au four électrique, celle qui a été faite, vers 1897, par M. Bertolus, pour la fabrication du carbure de calcium.

Fours a induction. — A ces trois catégories de fours électriques on peut ajouter celle des *fours à induction*, constitués généralement par un creuset de forme circulaire dont le contenu forme le circuit secondaire d'un transformateur, et dans lesquels le circuit primaire est constitué comme à l'ordinaire par un fil long et fin enroulé sur un ensemble de plaques de fer doux ; avec ces dispositions le circuit secondaire ne fonctionne qu'avec une seule spire. L'usine de Gysinge, en Suède, possède des fours de ce genre ; nous les décrirons lorsque nous étudierons la fabrication électrothermique de l'acier.

Le premier fourneau électrique pour la fusion des métaux inventé par Pichon en 1853. — Bien que l'utilisation de la chaleur de l'arc voltaïque ait fait l'objet de recherches de savants bien avant l'invention de Pichon, on peut

considérer celle-ci comme le premier pas vers l'utilisation de l'électricité comme agent calorifique. Étant donné l'intérêt de cette découverte, nous reproduisons ci-dessous le texte même du brevet d'invention de Pichon :

« Brevet d'invention de quinze ans du sieur Pichon (Gustave Saint-Amand), chimiste, préparateur à l'École de Chimie pratique, demeurant à Paris, rue de Vendôme, n° 16 (n° 15.880).

« *En date du* 16 *mars* 1853, *pour une application économique*

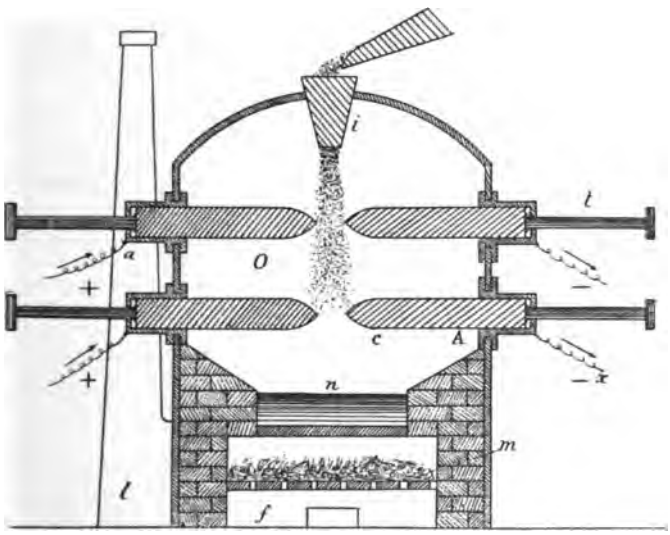


Fig. 30. — Four Pichon à charbons horizontaux.

et générale de la lumière électrique à la métallurgie, et principalement à la métallurgie du fer, pour fondre et réduire toute espèce de minerais et de métaux en remplacement de toute espèce de combustibles.

« Au moyen de la lumière électrique dans la métallurgie du fer, on diminue d'abord de hauteur les fourneaux connus sous le nom de hauts-fourneaux, dont la hauteur est de 8, 10, 15 et même 18 mètres; nous les remplaçons, en effet, par des fourneaux de 4, 5, 6 mètres au plus. Ensuite nous diminuons de

$\frac{199}{200}$ la quantité énorme de combustible que l'on est obligé d'employer avec les hauts-fourneaux.

« Nous mélangeons le minerai de fer comme dans toutes les usines ; mine argileuse, mine quartzeuse et mine calcaire, ou carbonate de chaux, si nous n'avons pas de mine calcaire ; et, s'il y a lieu, nous ajoutons de plus 1/100 de poussier de charbon et de coke. Voici maintenant comment nous procédons :

« On dispose dans l'ouvrage O un, deux ou plusieurs sys-

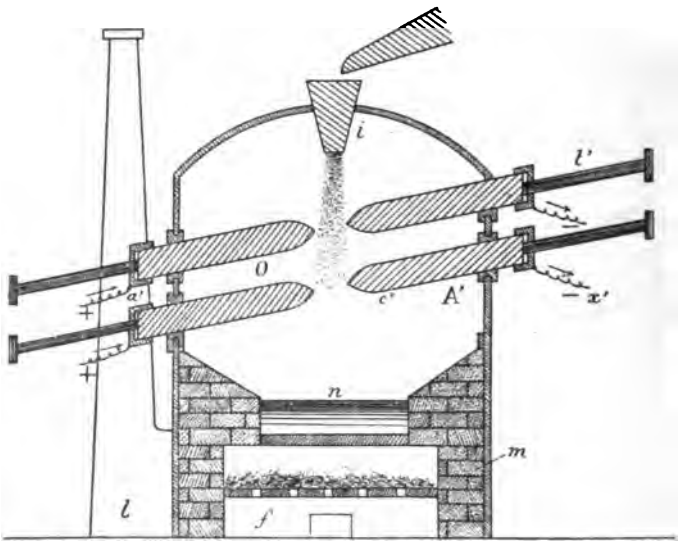


Fig. 31. — Four Pichon à charbons inclinés.

tèmes de charbons coniques à une extrémité; ces charbons sont fabriqués exprès de la même manière que ceux que l'on emploie pour produire en petit la lumière électrique, tant dans les cours publics que dans les exhibitions particulières. Ces charbons dont notre dessin (*fig.* 32-*c*) donne un modèle, sont des prismes à base carrée de 60 centimètres et d'une longueur de 3 mètres ; une extrémité, sur une longueur de 50 centimètres, est taillée en cône.

« Telles sont les dimensions de nos charbons ; mais, suivant

la destination, nous en employons de moindres ou de plus fortes. Nous donnons le nom de *système* à l'ensemble de deux de ces charbons placés dans le même plan vis-à-vis et en face l'un de l'autre.

« Dans notre dessin (*fig.* 30), on voit dans l'ouvrage O deux systèmes de charbon *c*, disposés bien l'un au-dessous de l'autre; au-dessous des deux systèmes se trouve placé le creuset *n* au-dessus d'un foyer *f* avec une cheminée latérale *l*; ce foyer est destiné à entretenir la chaleur du creuset en cas de besoin, sinon on le supprime.

« Au-dessus des systèmes, au haut du fourneau, est un cône métallique creux; au-dessus du cône il y a un plan incliné; ce plan incliné amène la mine préparée comme il est dit ci-dessus et la fait tomber dans le cône. L'extrémité du cône est percée d'un trou plus grand que l'extrémité du plan incliné qui amène la mine. L'extrémité du cône est située au-dessus de l'écartement des deux charbons de chaque système, de telle façon que la mine tombant du cône traverse les intervalles des charbons de chaque système.

« Donc, dans notre ouvrage O, nous avons deux ou plusieurs systèmes de charbons *c*, dont la base est enveloppée d'une armature métallique. Chacune de ces armatures est munie d'un anneau *a*, destiné à attacher le conducteur *x* de l'électricité et d'une tige *t* avec vis et tampon, dans le genre de celle des porte-crayons, destinée à faire avancer le charbon conique à mesure qu'il se consume.

« Ces dispositions une fois prises, il n'y a plus qu'à attacher les conducteurs de l'électricité *x* aux anneaux des armatures de chaque charbon; et immédiatement la lumière électrique se produit entre les extrémités coniques des charbons. A ce moment, il n'y a plus qu'à faire arriver la mine par le cône métallique qui domine le fourneau. Cette mine traverse la lumière électrique de chaque système, se fond, et le métal fondu ainsi que la gangue arrivent dans le creuset *n*, où la densité de chacun d'eux les sépare.

« La figure 31 représente une seconde disposition de nos

systèmes de charbons. Dans la figure 30, les systèmes sont placés horizontalement, ici ils sont placés en plan incliné. De plus, le charbon *c'*, dont nous donnons le dessin séparé (*fig.* 32-*c'*), est creux dans toute sa longueur ; ce creux est cylindrique, sa base est de 40 centimètres et sa hauteur, qui est, par conséquent la longueur du charbon, est de 3 mètres. Ce charbon est ainsi disposé, afin d'y faire arriver la mine ou le métal à fondre, et on le fait avancer à la lumière électrique au moyen de la tige *t'*, tant qu'il en reste dans le cylindre ; quand il n'y en a plus, on retire la tige et on charge le charbon cylindre creux de nouveau.

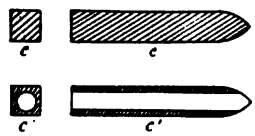


Fig. 32. — Coupe des charbons du four Pichon.

« Nous avons dit que, dans certains cas, nous employons plus de deux systèmes ; quelquefois nous en employons 6 et même 9. Dans le cas de 6, d'après la seconde distance, il n'y a que deux systèmes qui aient un charbon semblable au charbon *c'*. Dans le cas de 9, il n'y a que trois systèmes, et si nous devions en employer 12, il n'y en aurait que 4.

« Nous ne croyons pas devoir entrer ici dans les détails du générateur d'électricité, pas plus que si nous parlions d'une nouvelle machine à vapeur, nous ne parlerions du générateur de vapeur ; de même qu'il y a des générateurs de vapeur de toutes formes, de même il y a mille moyens pour produire de l'électricité, tels que : piles de toutes sortes, machines électriques, machines et chaudières à vapeur, aimants, électro-aimants, etc., etc. ; nous dirons seulement que nous adoptons la source d'électricité la plus puissante comme la plus économique, produite au moyen des piles, d'électro-aimants et d'une roue hydraulique ou d'une machine à vapeur ; mais ce n'est pas pour cet objet que nous sollicitons un brevet d'invention, c'est seulement pour l'application de la lumière produite au moyen de l'électricité. »

Ainsi que l'a fait remarquer M. Tanner[1], on doit reconnaître

1. *L'Industrie Électrique*, 10 juillet 1892.

que le fourneau électrique de Pichon aurait très bien pu être utilisé industriellement aujourd'hui, avec quelques modifications de construction et avec un système automatique permettant aux charbons d'avancer eux-mêmes au fur et à mesure de leur usure.

Fours de Siemens. — Les appareils construits par Siemens en 1879 sont les premiers présentant un intérêt vraiment

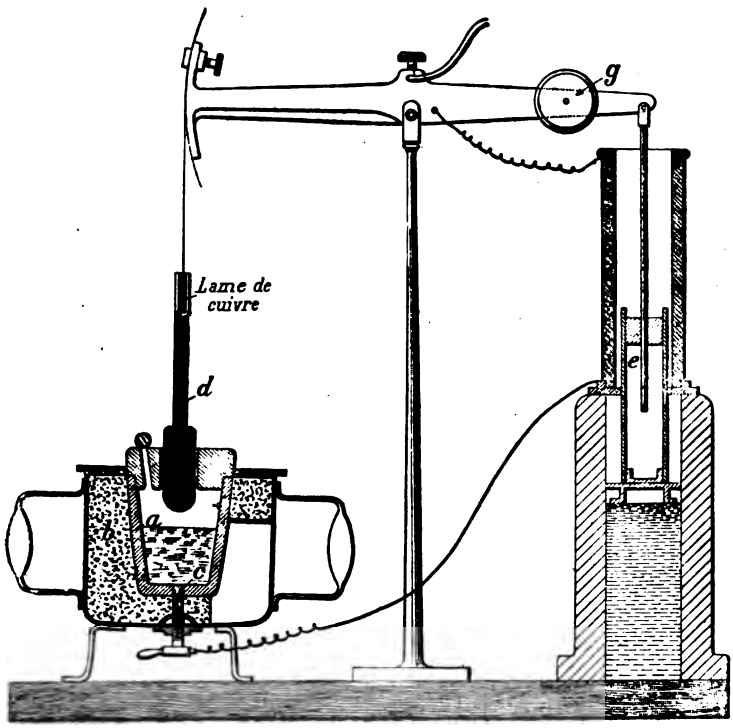


Fig. 33. — Four Siemens à réglage automatique de l'arc.

industriel; ils firent leur apparition à l'Exposition internationale d'électricité de 1881, et leur but principal était d'appliquer l'électricité à la fusion des métaux. Le premier four construit par Siemens se composait d'un creuset ordinaire *a*, en plombagine ou en toute autre matière réfractaire; ce creuset

était placé dans une grande enveloppe et distant de celle-ci par un espace *b* rempli de charbon de bois tassé ou de toute autre substance mauvaise conductrice de la chaleur.

Au fond du creuset se trouve un trou cylindrique destiné au passage d'une tige de fer, de platine ou de charbon dense *c*, tel que celui qu'on employait alors pour l'éclairage électrique ; le couvercle du creuset est également muni d'un passage destiné à l'électrode négative *d*, constituée généralement par un cylindre de grande dimension, en charbon aggloméré ; cette électrode négative est muni d'une lame métallique, de préférence en cuivre qui la tient à l'extrémité d'un balancier pivotant autour d'un axe horizontal situé en son milieu ; un dispositif très ingénieux réglait automatiquement l'arc afin que l'intensité du courant ne varie pas sensiblement pendant la marche de l'opération. L'autre extrémité du balancier portait un cylindre en fer doux *e* pouvant se mouvoir verticalement dans l'axe d'un solénoïde ayant une résistance de 50 ohms environ. Un contrepoids mobile *g* permettait d'équilibrer la puissance magnétique par laquelle le cylindre de fer doux était attiré dans le solénoïde.

L'une des extrémités du solénoïde est reliée au balancier, qui est lui-même en contact électrique avec le charbon supérieur mobile ; l'autre extrémité est directement reliée à l'autre pôle de l'arc, c'est-à-dire au charbon traversant le creuset par la partie inférieure. Voici comme se fait le réglage de l'arc : au moment de la première mise en marche de l'appareil, on règle la force attractive du solénoïde de façon que, lorsque l'arc fonctionne au voltage et à l'intensité voulus, le cylindre de fer doux *e* soit dans une position déterminée par rapport au solénoïde, ce qui est toujours facile à obtenir à l'aide du poids *g* ; si, pour une cause quelconque, l'intensité du courant vient à décroître, le courant qui traverse tout le circuit diminue naturellement dans le solénoïde ; celui-ci, ne possédant plus ainsi la même force attractive, laisse le cylindre de fer doux se déplacer de bas en haut, ce qui a pour résultat de faire pivoter le balancier autour de son axe et de permettre au charbon

supérieur de se rapprocher de l'électrode inférieure, de manière à diminuer la longueur de l'arc et par suite sa résistance. L'intensité perd alors la valeur qu'elle avait au début.

Si, au contraire, l'intensité du courant augmente par suite

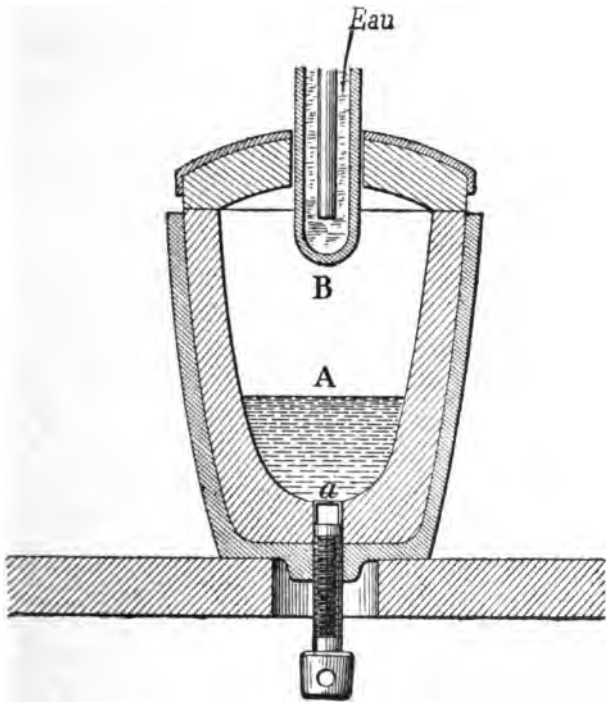


FIG. 34. — Four Siemens à électrode négative refroidie par une circulation d'eau.

d'un arc trop court, le solénoïde attire le cylindre de fer doux et oblige le charbon *d* à s'élever au-dessus du bain métallique ; de cette façon encore l'intensité reprend sa valeur première. On conçoit donc que cet appareil puisse avoir un bon fonctionnement et donner d'heureux résultats. C'est au moyen de cet appareil que Siemens a pu fondre 500 grammes d'acier en quinze minutes, en employant un courant de 40 ampères sous une tension de 37 volts, c'est-à-dire une quantité d'énergie électrique égale à $1^{ch},6$. Le rendement de son appareil était de

36 0/0 environ; dans une seule opération, il a pu fondre jusqu'à 9 kilogrammes d'acier de limes en une heure; dans une autre, il a fondu 3kg,6 de platine en un quart d'heure. Il obtenait assez facilement la fusion des fontes, du nickel, du cuivre, du cobalt, mais n'a pas réussi à fondre en grande quantité les métaux réfractaires, tels que le tungstène.

Siemens a utilisé un autre modèle de four présentant une disposition particulière d'électrodes (*fig.* 34). Le courant était amené à la partie inférieure du creuset par une tige de platine *a* constituant l'électrode positive et transmis

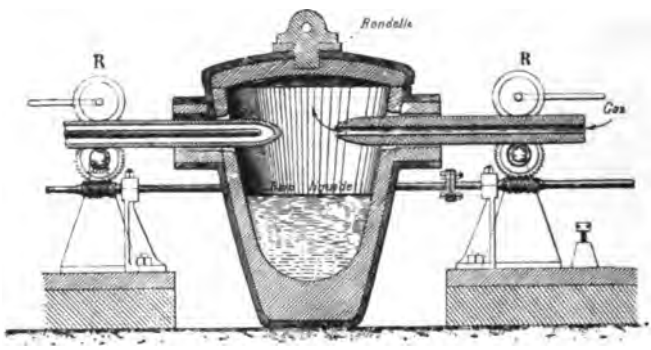


Fig. 35. — Four Siemens en charbon et à électrodes horizontales.

à la matière conductrice qui faisait ainsi partie du pôle positif; l'autre électrode ou *pôle d'eau* est constituée par un tube de cuivre B dans lequel circule de l'eau sans cesse renouvelée; ce tube, qui est cylindrique et assez épais, est fermé à sa partie inférieure; il est muni, d'un second tube intérieur central qui se termine près du fond cylindrique et sert à l'évacuation de l'eau; un tuyau flexible en caoutchouc aussi mauvais conducteur de l'électricité que possible amène l'eau de l'extérieur. L'électrode négative est ainsi continuellement refroidie, et l'arc se produit entre la matière A et cette électrode.

Siemens a fait breveter en Angleterre un autre appareil (*fig.* 35) qui n'a malheureusement reçu aucune sanction pratique. Il se compose d'un creuset de charbon chauffé par un arc jaillissant

entre deux électrodes disposées horizontalement à l'intérieur même du four. Le creuset, au fond duquel on dispose la matière à fondre, est percé de deux ouvertures qui livrent passage aux électrodes. L'appareil est recouvert d'une plaque épaisse de charbon destinée à éviter le contact de la chambre de réaction avec l'atmosphère. Les électrodes sont constituées différemment : celle qui est reliée au pôle positif est simplement formée d'une baguette pleine et l'autre par un tube métallique refroidi soit par un courant d'air froid, soit plus généralement par une circulation d'eau rapide. La baguette négative peut au besoin être remplacée par une tige percée d'un trou cylindrique suivant son axe, par lequel on peut faire arriver un gaz quelconque dans l'appareil. Au moyen des poulies R, on peut également rapprocher automatiquement les deux électrodes au fur et à mesure de leur usure et les écarter lorsque l'arc est trop court.

Four Louis Clerc : Lampe-Soleil. — MM. Girard et Street ont cité, dans une conférence faite en 1895 à la Société internationale des Électriciens, un appareil breveté par Louis Clerc en 1880, et qui a fait son apparition à l'Exposition internationale d'Électricité de 1881. Cet appareil, auquel l'auteur donna le nom de Lampe-Soleil, se composait d'un bloc de magnésie ou de carbonate de chaux présentant une cavité, au sein de laquelle jaillissait un arc voltaïque. Dans le brevet pris par l'inventeur, le 13 janvier 1880 (n° 134.519), L. Clerc se proposait de fixer la lumière de l'arc à l'extrémité des charbons, au moyen d'un corps réfractaire porté à une haute température, lequel corps réfractaire a pour but d'ajouter son pouvoir éclairant à celui des charbons de l'arc. Ce *brûleur* (*fig.* 36) possède deux charbons qui sont inclinés l'un vers l'autre et qui sont poussés par un poids, au fur et à mesure qu'ils s'usent ; ils butent sur un bloc de matière réfractaire.

L'arc se produit entre les deux pointes de charbon, échauffe la matière réfractaire et forme une atmosphère élevée à une très haute température ; de plus la matière réfractaire entre en ignition et ajoute son pouvoir éclairant à celui de l'arc.

Pour amorcer l'arc, on se servait d'une petite baguette de

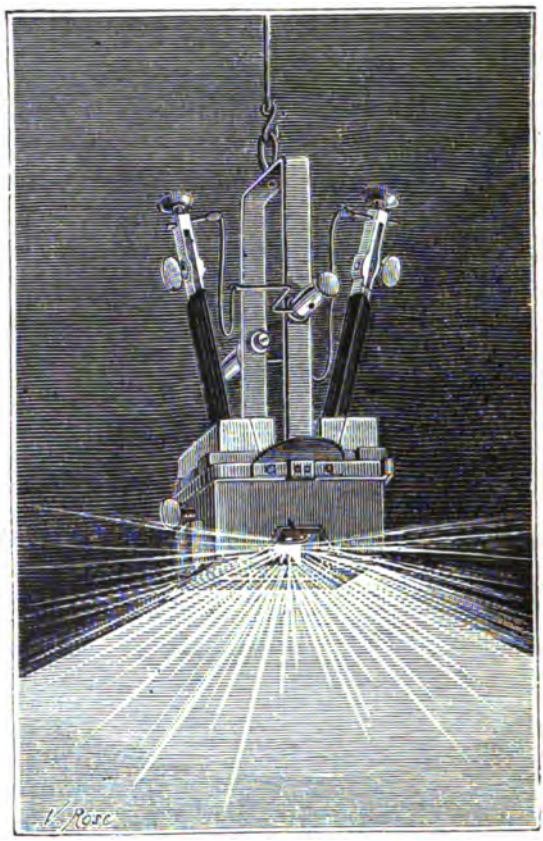


Fig. 36. — Appareil Clerc (Lampe-Soleil).

charbon touchant les deux charbons, qui était ensuite vive-

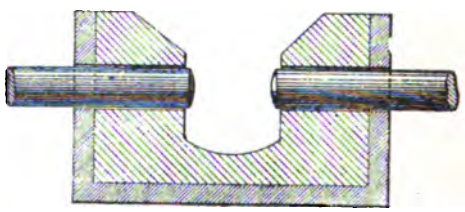


Fig. 37. — Four Clerc.

ment retirée dès que l'arc fonctionnait. Le défaut de cet appa-

reil consisterait en ce qu'on était obligé d'effectuer le rapprochement de la petite baguette de contact, chaque fois qu'il y avait extinction de l'arc.

Clerc s'est servi de cet appareil pour faire quelques expériences de laboratoire sur la fusion des matériaux réfractaires (*fig.* 37).

Fours Cowles. — En 1885, MM. Alfred et Eugène Cowles prirent un brevet au sujet d'un four électrique qui a été le point de départ des intéressantes recherches entreprises par

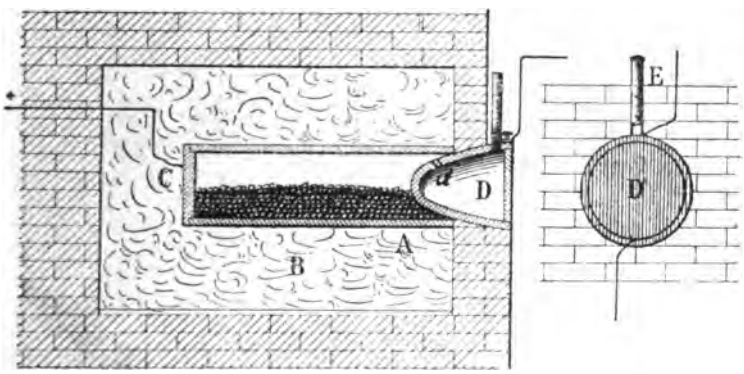


Fig. 38. — Four Cowles (1885).

ces deux chimistes sur l'aluminium et la réduction des oxydes métalliques. Le principe de leur premier appareil (*fig.* 38) consiste à produire la chaleur en portant à l'incandescence, au moyen du courant électrique, les substances à traiter, préalablement pulvérisées et mélangées à du charbon de cornue réduit en poudre. Ces premiers appareils avaient été construits pour réduire les minerais de zinc; ils furent ensuite appliqués à la réduction d'un grand nombre d'autres minerais, comme ceux de magnésium, d'aluminium, etc.

Le four se compose d'un cylindre A construit en silice ou en toute autre substance mauvaise conductrice de l'électricité ; ce cylindre est entouré de charbon de bois pulvérisé B ou d'une autre matière non capable de transmettre la chaleur. Une

plaque de charbon de cornue C termine cette sorte de cornue d'un côté et est reliée au pôle positif d'une source d'énergie électrique ; un creuset de graphite termine la cornue à l'autre extrémité et est relié au pôle négatif de la dynamo. Ce creuset, en même temps qu'il sert d'électrode, constitue une fermeture bien étanche pour la cornue et une chambre de condensation pour les vapeurs de métal qui prennent naissance dans la cornue. Pour charger l'appareil, on enlève le creuset

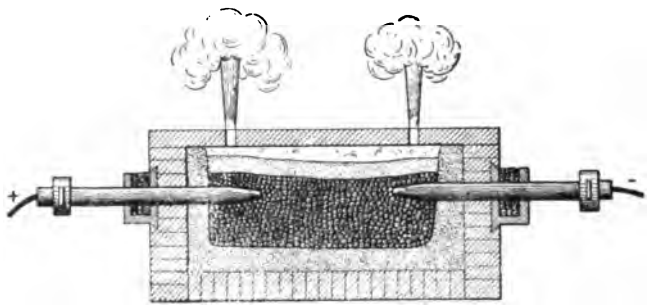


Fig. 39. — Four Cowles (1886).

et l'on introduit dans le four le mélange de charbon pulvérisé et de minerai ; on remet ensuite le creuset dans sa position première.

En 1886, les frères Cowles prirent un nouveau brevet pour un four un peu différent du premier, constitué par une caisse parallélipipédique en maçonnerie (*fig.* 39) ; les électrodes sont constituées par deux tiges de charbon ; les matières à traiter reposent sur une couche de substances isolantes et entourent complètement les électrodes de charbon ; au début de l'opération, on rapproche les tiges presque jusqu'à leur contact, et l'on fait ensuite passer le courant ; les extrémités des charbons et la matière qui les avoisine sont portés à l'incandescence ; on peut alors écarter ceux-ci graduellement, jusqu'à ce qu'ils occupent la position indiquée sur la figure ; leur distance qui, immédiatement après la mise en marche, n'est que de $2^{cm},05$, atteint à la fin de l'opération un peu plus de 1 mètre. La même année,

MM. Cowles frères construisirent un autre four dans lequel les électrodes sont inclinées et dont nous parlerons à propos de la fabrication industrielle de l'aluminium.

En 1887, ces mêmes chimistes prirent un nouveau brevet pour un four (*fig.* 40) qui présente un réel intérêt et qui est à peu près semblable à celui qui a été imaginé par Johnson en 1853.

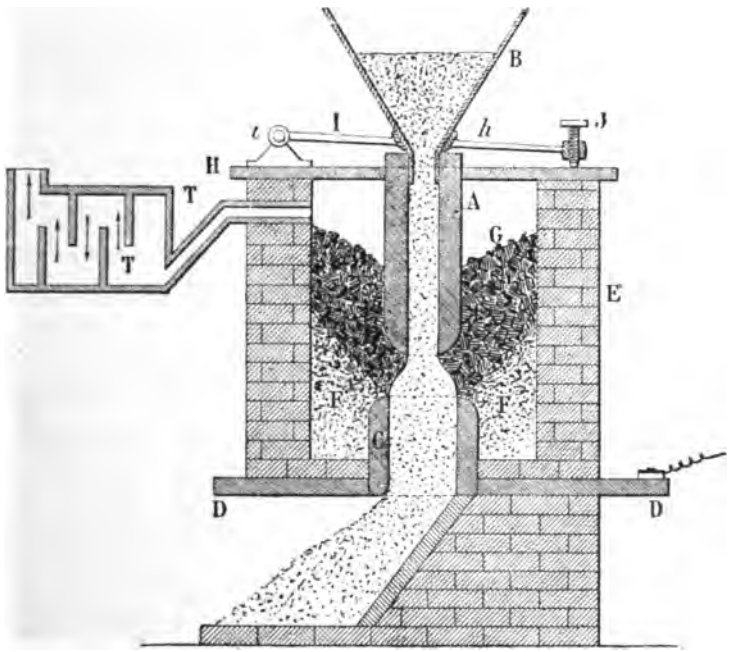


FIG. 40. — Four Cowles (1887).

Ce four se compose d'un tube de charbon A constituant l'électrode positive et d'un charbon de forme tubulaire C, constituant l'électrode négative et fixé à la plaque D située à la partie inférieure du four ; une trémie d'alimentation B est fixée à l'électrode A par sa partie inférieure. Les parois E du four sont en briques réfractaires et en briques siliceuses. En F est un remplissage de charbon de bois ou de chaux et de charbon mélangés entourant l'électrode négative C et isolant celle-ci électriquement et calorifiquement ; un remplissage G analogue

au précédent entoure la zone de fusion située entre les deux électrodes. Afin de permettre aux gaz accompagnant la réaction de s'échapper librement par le tube T, ce remplissage est beaucoup plus gros que les deux premiers. Le tube T amène les gaz dans un condenseur, et ceux-ci circulent dans le sens des flèches indiquées sur la figure.

Une plaque H munie d'un orifice *h* ferme la partie supérieure du four ; l'orifice *h* sert au glissement de l'électrode positive A. Un levier I pivotant autour de l'axe *i* permet, à l'aide de la vis J, d'élever ou d'abaisser à volonté l'électrode mobile A, de manière à pouvoir augmenter ou diminuer la zone de fusion et à compenser l'usure des électrodes.

Fours Grabau. — Ces fours, qui ont été brevetés vers la fin de l'année 1886, constituent d'intéressants appareils de fusion et de réduction pouvant produire des alliages au moyen de l'arc voltaïque. Comme l'a exprimé leur inventeur, il est évident que, si l'on applique l'arc voltaïque aux opérations de fusion, il est d'autant plus difficile de régler l'arc et par suite la température du four que, dans le procédé généralement en usage pour l'introduction des matières, celles-ci sont tout simplement versées par la partie supérieure du four; par suite la résistance de l'arc varie continuellement, au fur et à mesure que le niveau de la masse liquide s'abaisse [1].

Ces variations de résistance sont surtout considérables quand il s'agit de fondre des matières ne présentant aucune conductibilité et qui flottent à la surface d'un métal fondu constituant le pôle positif, comme cela se passe dans l'appareil de Siemens. Les matières à fondre, en arrivant sur l'arc voltaïque, l'éteignent complètement. Ces inconvénients sont évités dans le four de Grabau, qui présente cette particularité que la fusion ne s'opère pas directement par l'arc, mais à l'intérieur du pôle liquide, au-dessous de la surface et grâce à la chaleur de ce pôle. En outre, la matière à réduire ou à fondre n'est jamais introduite par la partie supérieure du four, mais par

1. De Perrodil, *le Carbure de calcium et l'acétylène.*

le fond du creuset, au-dessous du pôle liquide; elle reste constamment au-dessous de la surface de ce pôle.

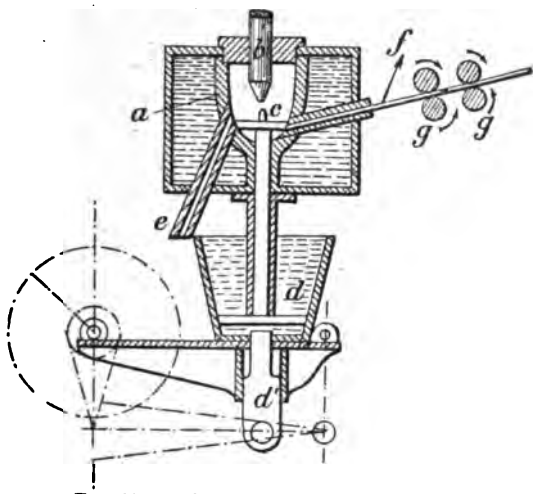


FIG. 41. — Four Grabau (premier type).

Le four se compose (*fig.* 41) d'un creuset *a*, en matière

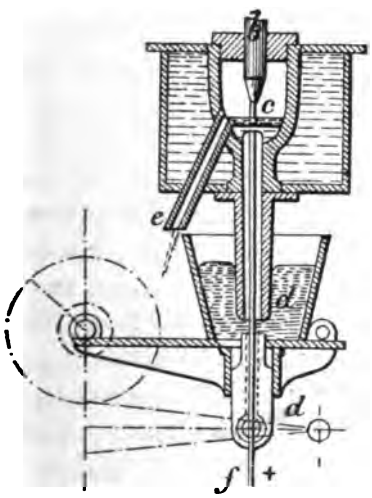


FIG. 42.
Four Grabau (deuxième type).

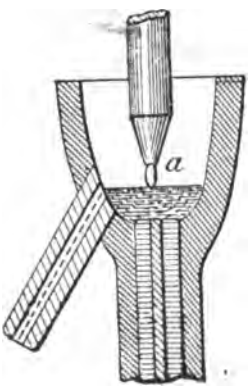


FIG. 43.
Four Grabau (troisième type).

réfractaire, dont le couvercle est traversé par l'électrode négative *b* et disposé dans une enveloppe garnie de matières

aussi mauvaises conductrices de la chaleur que possible. Pour mettre en marche cet appareil, on introduit la substance à traiter au moyen d'une presse *d'*, à travers le fond du creuset sous le pôle positif *c*; cette substance a été préalablement pulvérisée. Le liquide polaire qui s'écoule avec elle est constamment remplacé par la baguette métallique *f*, qui sert en même temps à amener le courant et à s'unir au pôle liquide *c* dans des proportions déterminées au moyen d'un mécanisme constitué par des cylindres *g* tournant dans le sens indiqué par les flèches.

La figure 42 montre une disposition particulière du four, dans lequel le conducteur est introduit par le fond du creuset en même temps que la substance à fondre *d*, et au milieu de cette matière. Comme on le voit également sur la figure 43, la matière à fondre peut aussi être introduite sous forme de baguette, par le côté du creuset, au-dessous de la masse polaire et en même temps qu'elle. Dans ces fours, la matière à fondre commence à s'échauffer dans les zones inférieures et entre en fusion avant d'atteindre le pôle.

Fours Willson. — Cet ingénieur américain a construit différents types de fours qui présentent un certain intérêt, mais qui ont beaucoup de ressemblance avec ceux construits antérieurement. Il a pris différents brevets, vers 1893 et 1894, dans lesquels il décrit les améliorations qu'il a apportées à la fabrication de certains composés réfractaires et qu'il est intéressant de mettre en partie sous les yeux du lecteur. En effet, en même temps que se poursuivaient en France des recherches sur la fabrication industrielle du carbure de calcium et de l'acétylène, cet ingénieur s'est lui-même occupé aux États-Unis de réductions de certaines substances dont nous allons parler. Voici les principaux passages du texte concernant les lettres patentes de 1893.

Office des patentes des États-Unis (Thomas L. Willson de Leaksville, Caroline du Nord). — *Réduction par l'électricité des composés métalliques réfractaires.* — Exposé des lettres patentes, n° 492.377, en date du 21 février 1893.

« A tous ceux qui peuvent s'intéresser à la question :

« Qu'il soit connu que moi, Thomas L. Willson, citoyen des États-Unis, résidant à Leaksville dans le pays de Rockingham et l'État de la Caroline du Nord, ai inventé certaines améliorations nouvelles et pratiques relatives à la réduction par l'électricité des composés métalliques réfractaires, qui sont spécifiées dans ce qui suit.

« Cette invention est relative à la séparation de l'aluminium et d'autres métaux difficilement réductibles, de minerais ou de composés réfractaires au moyen du four électrique. La réduction métallurgique à l'aide de la chaleur engendrée par l'électricité a été jadis obtenue par deux voies différentes, à savoir, par un four à incandescence chauffé par le passage d'un courant électrique à travers une masse de charbon concassé, la chaleur étant engendrée par la résistance que présente ce conducteur au passage du courant électrique, ou bien par un four à arc dans lequel la chaleur est engendrée par le passage d'un courant électrique sous forme d'arc entre deux élcectrodes séparées.

« Dans le premier fourneau, ou fourneau à incandescence, le courant passe horizontalement entre deux barres ou électrodes de charbon, l'espace compris entre elles étant rempli par un mélange de charbon concassé et du minerai à réduire et avec une base de métal comme le cuivre.

« De tels fourneaux ont un inconvénient en pratique. Dès que la base du métal entre en fusion, il se forme un bain s'étendant entre les électrodes, qui sert de court-circuit autour de la masse destinée à la réduction, ce qui nécessite une continuelle mobilisation des électrodes destinée à maintenir l'indispensable résistance dans le fourneau.

« Cette difficulté est en grande partie surmontée par l'emploi d'un fourneau à arc dans lequel le courant passe verticalement entre les deux électrodes... Comme la réduction dans un four à arc a été opérée antérieurement à mon invention, l'alumine ou tout autre minerai réfractaire entre en fusion par la chaleur de l'arc et recouvre le creuset d'un lac ou bain

liquide... Dans le maniement d'un semblable four électrique, il y a de grandes difficultés pratiques du fait des fluctuations subites et considérables dans la résistance du four, lesquelles tiennent à l'ébullition du bain de fusion...

« L'objet de mon invention est de surmonter les difficultés pratiques provenant dans le four d'un bain en fusion du minerai ou composé en traitement.

« Dans le cours de nombreuses expériences que j'ai faites, et dans l'emploi d'agents réducteurs variés, j'ai découvert que le charbon pulvérisé, quand il est mêlé avec l'aluminium ou autre composé métallique à réduire, et dans une proportion convenable, a le pouvoir d'empêcher que le composé métallique fondu forme un bain.

« Mon invention actuelle consiste donc en une amélioration de la fusion par l'électricité dans un arc ou un four vertical, dans lesquels on soumet l'alumine ou tout autre composé métallique réfractaire à la chaleur continue d'un arc électrique, ces composés étant mêlés à du charbon pulvérisé, en proportion suffisante pour prévenir la formation d'un bain des substances en fusion...

« Dans l'application de ma présente invention j'emploie de préférence un four électrique représentée sur la figure ci-contre qui montre le four en section verticale, le circuit électrique et la dynamo étant représentés en diagrammes.

« En se reportant à la figure 44, A désigne la maçonnerie, B le charbon en graphite du four, C le crayon de charbon constituant l'électrode mobile, et D la dynamo génératrice du courant...

« Le meilleur moyen pour produire un arc est celui que j'ai décrit, dans lequel le courant passe verticalement dans un four, le creuset formant une électrode, et un crayon de charbon, en entrant dans sa concavité, constituant l'autre électrode. D'autres dispositions, cependant, sont possibles, quoique inférieures. Par exemple deux crayons de charbon peuvent être adaptés aux extrémités respectives du circuit et penétrer dans le creuset, ou disposés juste au-dessus d'un foyer (qui peut

être non conducteur), et séparés pour former un arc entre eux, lequel arc jaillit au contact des corps en traitement, ou bien encore ils peuvent être ainsi arrangés que l'arc passe de l'un

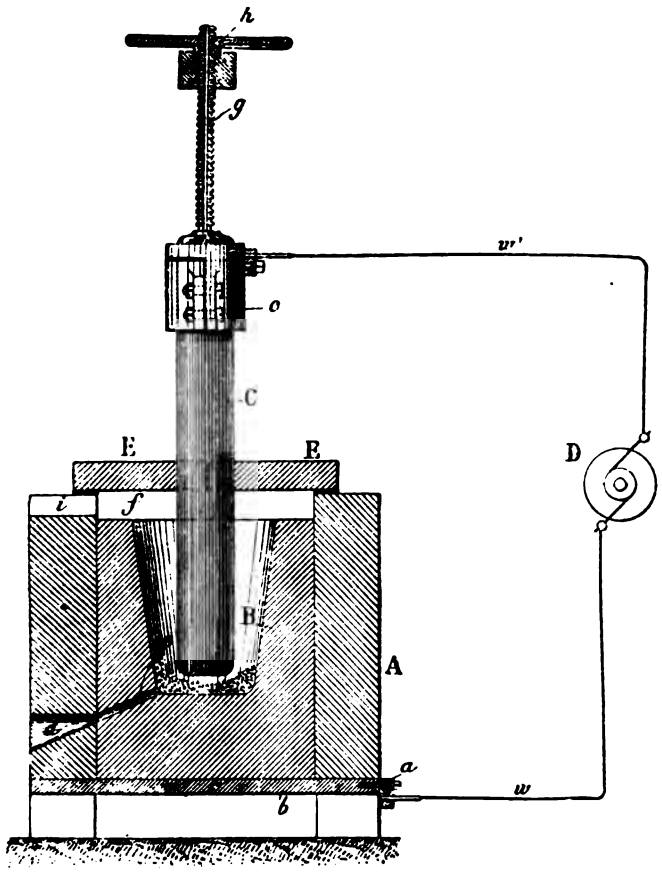


Fig. 44. — Four Willson.

des crayons dans les substances à réduire et de là, dans l'autre crayon, formant ainsi un double arc.

« J'ai appliqué mon invention à la réduction des métaux suivants : baryum, calcium, manganèse, strontium, magnésium, titane, tungstène et zirconium.

« Dans la fabrication des bronzes, je me propose de l'appli-

quer à la préparation de bronzes contenant du silicium et du bore.

« Mon invention est applicable à d'autres réactions chimiques que celles qui sont désignées sous le nom de « réductions », employé seulement dans son sens métallurgique; par exemple je me propose de l'appliquer au traitement des composés des minerais métalliques réfractaires, sans que ce soit nécessairement pour la production des métaux eux-mêmes, mais pour la production d'autres composés.

« Par exemple je l'ai déjà employé pour la réduction de la chaux et la production du carbure de calcium.

« Je revendique comme mon invention les nouvelles choses suivantes spécifiées en substance précédemment, savoir :

« 1° Le procédé de décomposition des composés réfractaires consistant à soumettre les composés une fois mélangés avec du charbon divisé et en quantité suffisante pour empêcher la formation d'un bain de composé fondu, à la chaleur continue d'un arc électrique entre des électrodes séparées, dont une (au moins) est disposée immédiatement au-dessus de la matière en traitement, de sorte que l'arc se trouve juste au-dessus de cette matière; on évite ainsi pendant l'opération des fluctuations dans la résistance de l'arc, qui proviendraient de la présence et de l'ébullition du dit bain;

« 2° Le procédé de désoxydation des composés métalliques réfractaires consistant à soumettre le composé une fois mélangé avec du charbon divisé et en quantité suffisante pour empêcher la formation d'un bain de composé fondu, à la chaleur d'un arc électrique entre deux électrodes isolées, disposées l'une au-dessus de l'autre, ledit arc se trouvant tout près de la matière en traitement, ce qui fait que pendant l'opération on évite les fluctuations dans la résistance de l'arc, qui seraient dues à la présence et à l'ébullition dudit bain;

« 3° Le procédé de réduction des composés métalliques réfractaires, consistant à soumettre le composé une fois mélangé avec du charbon divisé et en quantité suffisante pour empêcher la formation d'un bain de composé fondu, à la chaleur continue

d'un arc électrique produit en faisant passer un courant dans une direction à peu près verticale, entre les électrodes isolées, de sorte que l'arc est maintenu juste au-dessus de la matière en traitement. On évite ainsi, pendant la réduction, les fluctuations dans la résistance de l'arc qui seraient dues à la présence et à l'ébullition de ce bain ;

« 4° Le procédé de réduction de l'alumine qui consiste à la soumettre, une fois mélangée avec du charbon subdivisé et en quantité suffisante pour empêcher la formation d'un bain d'alumine fondue, à la chaleur continue d'un arc électrique entre des électrodes séparées et placées l'une au-dessus de l'autre, de manière que l'arc soit maintenu au-dessus de la matière en traitement; on évite ainsi, pendant la réduction, les fluctuations dans la résistance de l'arc et qui seraient dues à la présence de ce bain;

« 5° Le procédé de réduction d'un composé métallique réfractaire et qui consiste à mélanger avec ce dernier une quantité suffisante de charbon finement subdivisé comme décrit, à amener le mélange dans un arc électrique entretenu avec des électrodes séparées verticalement et à maintenir ce composé exposé à la chaleur continue de cet arc, de sorte que l'arc est maintenu immédiatement au-dessus de la matière en traitement: on évite ainsi la formation d'un bain de composé fondu (Thomas L. Willson). »

Le four que cet ingénieur a employé de préférence pour l'application des procédés décrits ci-dessus se compose d'une maçonnerie A (*fig.* 44) ; un des pôles de la dynamo est relié au charbon graphiteux C, formant l'électrode mobile et l'autre au creuset B également en graphite ; la dynamo génératrice est représentée schématiquement en D. Des balais de cette machine partent deux conducteurs, l'un *w* communiquant avec le creuset intérieur B par l'intermédiaire de pièces conductrices *a* et *b* placées sous ce creuset, l'autre *w'*, relié à une douille en fer *c* embrassant la partie supérieure du charbon mobile.

Le bâti est généralement en briques réfractaires, mauvaises conductrices de l'électricité, et le four est recouvert de deux

plaques de charbon E ayant un trou central, livrant passage au charbon C qui pénètre dans le creuset. Lorsque l'opération est terminée et que l'on veut par suite recueillir le produit de la fabrication, on ouvre le trou de coulée *d* situé à la partie inférieure de l'appareil ; pendant l'opération, cet orifice est fermé par un tampon d'alumine, d'argile ou de toute autre substance réfractaire. Les plaques de charbon reposent sur les

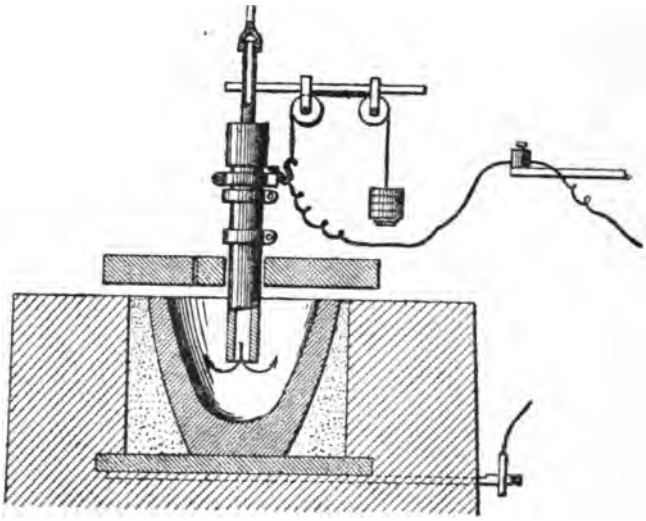


Fig. 45. — Four Willson à anode creuse et cylindrique.

murs A de la maçonnerie, mais sont isolés en *f* du creuset, de manière à éviter la production de courts-circuits ; le creuset est ainsi complètement clos pendant l'opération.

Un régulateur ou volant *h*, situé au-dessus de l'appareil, permet d'imprimer à l'électrode mobile C un mouvement de montée ou de descente. Ce four, que M. Willson employait en 1893 pour la réduction des oxydes réfractaires, a servi ensuite à cet ingénieur pour la fabrication du carbure de calcium.

En 1890, ce même industriel avait déjà construit un four qui a pour but de diminuer l'usure de l'anode dans les fours électriques mixtes, à action calorifique et à action électrolytique ;

l'anode mobile (*fig.* 45) est constituée par un tube cylindrique de charbon à l'intérieur duquel on peut envoyer un jet de gaz hydrogène, de gaz d'éclairage ou d'un hydrocarbure semblable. Cet appareil a été principalement utilisé pour la fabrication du bronze d'aluminium au moyen du corindon (Al^2O^3) et du cuivre.

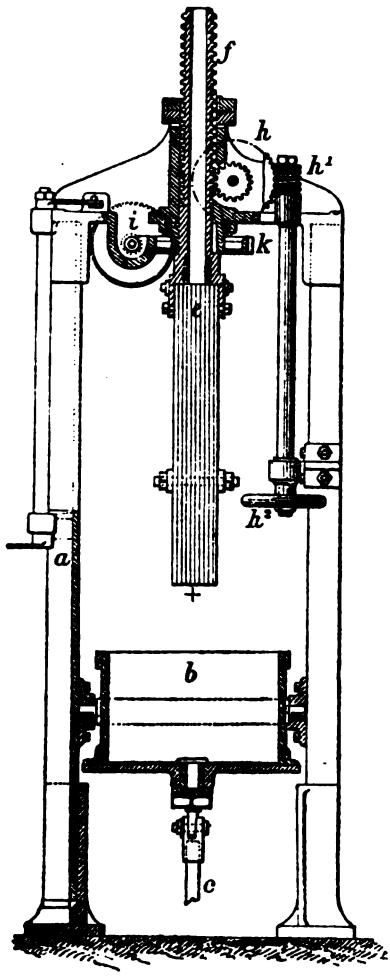


Fig. 46. — Four Kiliani.

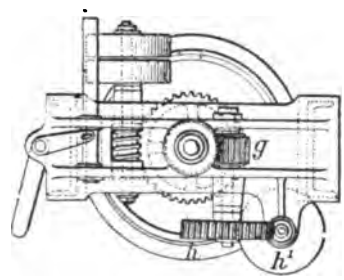


Fig. 47. — Système régulateur du four Kiliani (partie supérieure du four).

Four Kiliani. — M. Kiliani a donné, en 1889, la description d'un four (*fig.* 46 et 47), dans lequel l'électrode positive *e* reçoit un mouvement d'oscillation ou circulaire au moyen du système *fhh'ik*, dans le bain liquide *b*, dont le récipient fixe constitue l'électrode négative. Ce mouvement a pour but d'éviter la formation de croûtes solides à la surface du bain en fusion, croûtes qui pourraient empêcher de nouvelles additions de matières dans le four.

L'électrode supérieure est en lames composées de poussier de charbon de cornue additionné de goudron séché à 150° pendant

plusieurs jours. Le courant est amené à la cuve inférieure au moyen d'une tige de cuivre *c* débouchant au fond de cette cuve sous une couche de graphite agglomérée.

Four Vincent. — Ce four, construit en 1895 par J.-A. Vincent, de Philadelphie, est très bien étudié et est disposé pour un fonctionnement continu : il a été tout d'abord destiné à la

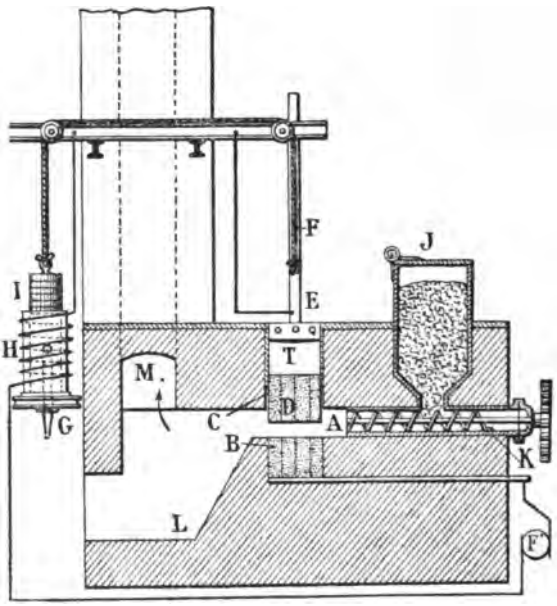


Fig. 48. — Four Vincent.

fabrication du carbure de calcium. Il se compose d'un canal horizontal A dans lequel est disposé un lit de charbon B, constituant l'une des électrodes (*fig.* 48); l'autre électrode D, formée de blocs de charbon rectangulaires, encastrés dans une sorte de boîte métallique T, peut être relevée ou abaissée très facilement au moyen de la tige E, de la corde F et du treuil G.

Quand, après une certaine durée de fonctionnement de l'appareil, le charbon D s'est consumé en partie, on abaisse l'électrode au moyen de la tige E afin de maintenir toujours la même distance entre les deux charbons et d'obtenir dans l'arc une intensité et un voltage constants. M. Vincent a ima-

giné un dispositif qui permet d'arriver automatiquement à ce résultat et qui est à peu près semblable à celui de Siemens : il a recours à un solénoïde H placé en série avec les électrodes et dans lequel se meut un noyau de fer doux I ; si l'on part d'un pôle de la dynamo pour revenir à l'autre pôle, on voit que le courant de celle-ci traverse d'abord le solénoïde, passe ensuite par une pièce métallique figurée en haut et à gauche de la figure et aboutit à l'électrode D; de là il traverse l'arc et retourne à l'autre pôle de la machine par l'électrode inférieure B et la pièce métallique qui la continue horizontalement.

Le noyau magnétique I est suspendu à la corde F, grâce à laquelle il abaisse ou élève l'électrode D. Le treuil G n'est employé que pour mettre cette électrode en position au début de l'opération, car le solénoïde régulateur a précisément pour mission de l'y maintenir pendant la marche. Il est nécessaire qu'il ne s'effectue aucune rentrée d'air dans le four, car elle occasionnerait une trop grande usure des électrodes; c'est pour cette raison qu'il est désirable que la boîte T ferme complètement l'ouverture verticale C. Pour faire fonctionner l'appareil, on place la matière à traiter préalablement pulvérisée, sur une trémie J, d'où elle tombe sur une vis d'alimentation K, qui la pousse dans le canal situé entre les deux électrodes. Lorsque le produit final résultant de la fusion et de la réduction des matières premières s'est formé, le mélange non fondu qui arrive constamment entre les électrodes le chasse au fur et à mesure de sa production dans une fosse ou creuset L, où il s'accumule et se maintient dans un milieu chaud jusqu'au moment où l'on doit le retirer.

La cheminée M est destinée à l'échappement des gaz produits au cours de l'opération ; elle s'ouvre latéralement à l'extrémité du canal A, dont la section est très uniforme, principalement dans la partie qui maintient les électrodes.

Four Lelièvre. — M. E. Lelièvre, de Tours, a imaginé, en 1897[1], un four électrique à fonctionnement continu, permet-

1. *L'Électricien* (1897).

tant une très bonne utilisation de la chaleur de l'arc (*fig.* 49). Il se compose d'un cylindre A en briques réfractaires, dont le diamètre D est proportionné au rendement que l'on désire obtenir. Les électrodes E sont placées à 50 centimètres environ au-dessus de la base B; elles peuvent être en nombre pair ou impair; elles sont également espacées et disposées dans le

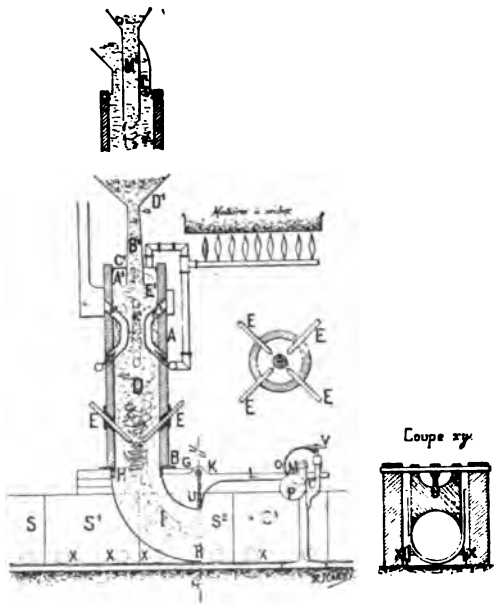


Fig. 49. — Four Lelièvre.

même plan horizontal ou inclinées toutes d'un certain angle, vers le bas : l'emploi d'électrodes multiples a pour but de répartir plus uniformément la chaleur et de permettre le remplacement de l'une quelconque d'entre elles sans interrompre la marche de l'opération.

Le chargement s'effectue par la trémie D' et le tube B', qui se prolonge jusqu'à 25 centimètres au-dessous du couvercle C'. On peut adopter aussi la disposition représentée au-dessus, qui comprend deux tubes d'inégal diamètre. Les matières à traiter sont alors introduites par le tube central M',

et l'on fait arriver par le tube L^1, qui a le même diamètre que le four, une substance inerte telle que le charbon ; les deux matières cheminent parallèlement sans se mélanger ; la première est fondue au centre du tube formé par la seconde et le triage s'effectue à la sortie après refroidissement. On réalise de cette manière une sorte de garnissage mobile, qui protège les parois du cylindre A.

Le cylindre A repose sur une plaque G, présentant une ouverture égale au diamètre du four, et l'appareil se prolonge par un court cylindre H et une pièce coudée I. Cette pièce coudée est mobile autour d'un axe K et son extrémité vient s'emboîter dans une gouttière S, arrondie à la partie inférieure, dont le diamètre dépasse de quelques millimètres le diamètre extérieur de la pièce I. Une plaque de fonte U achève de fermer cette gouttière, composée de plusieurs parties ou wagonnets S^1,S^2,..., mobiles sur rails.

Pour faciliter l'écoulement des matières traitées, on communique au coude I un mouvement d'oscillation, au moyen du levier L, de la came M et de l'engrenage OP. On règle une fois pour toutes la rapidité des oscillations par la vitesse de la poulie et on limite leur amplitude à l'aide de la vis V.

Ce mouvement oscillatoire a pour but de faire descendre lentement et régulièrement les matières traitées et de les déposer dans la gouttière, qui est légèrement poussée vers la droite à chaque oscillation de la pièce I ; les wagonnets vides viennent ainsi, à tour de rôle, remplacer ceux qui sont remplis de matière. La partie supérieure du four forme une chambre E^1, où se réunissent les gaz avant de s'échapper par le tube G^1; ils peuvent être ensuite conduits à un appareil de condensation ou agir sur les matières pour les sécher, à l'aide d'un dispositif convenable. En faisant passer ces gaz à travers un compteur, on peut calculer approximativement la quantité de matières traitées. Dans la fabrication du carbure de calcium, on peut brûler l'oxyde de carbone produit et se servir de la chaleur dégagée pour sécher le charbon et la chaux, soit à l'extérieur, soit à l'entrée du four.

Four Acheson. — M. Acheson a imaginé un four (*fig.* 50 et 51) qui lui a servi à la fabrication du carborundum ou siliciure de carbone, dont nous parlerons plus loin. Ce four présente assez de ressemblance, au point de vue théorique, au four cons-

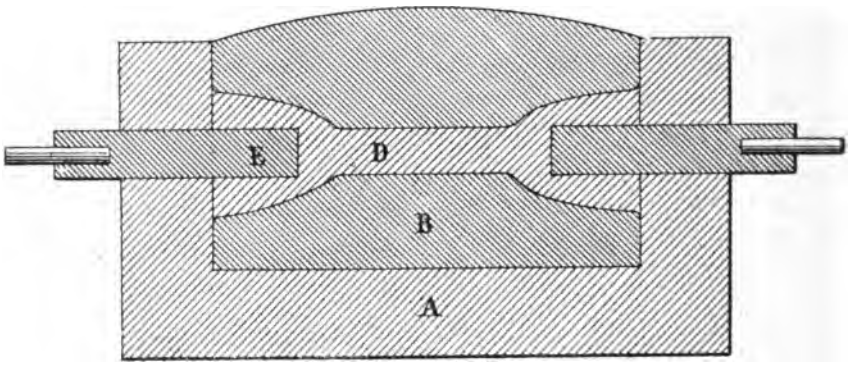


Fig. 50. — Four Acheson (coupe longitudinale).

truit par Cowles en 1886 (*fig.* 39) et constitue comme lui un four électrique à résistance. Il se compose d'une enceinte rectan-

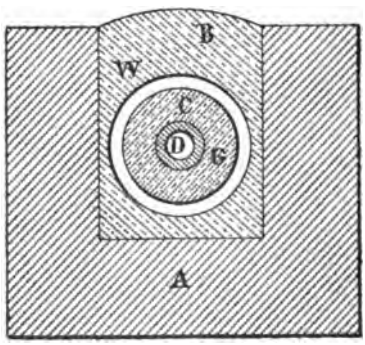


Fig. 51. — Four Acheson (coupe transversale).

gulaire A en briques réfractaires, comme on le voit sur la figure 50, qui représente une coupe longitudinale de l'appareil, et la figure 51, qui en est une coupe transversale ; B représente le mélange soumis à l'action calorifique du courant, C la couche de carborundum commercial, D le noyau central conducteur

composé généralement de coke, E les électrodes en charbon et G une couche de carborundum impur ; W est une zone d'un blanc verdâtre constituée par du siliciure de carbone amorphe, n'ayant aucune valeur industrielle.

Le produit fabriqué par M. Acheson, en Amérique, présente aujourd'hui un grand intérêt par suite de sa dureté, qui surpasse celle du corindon et qui permet de l'employer pour tous les usages qui nécessitent le frottement d'un corps dur pour le polissage.

Fours Minet. — Cet industriel, à qui l'on doit d'importants travaux sur la fabrication de l'aluminium, a imaginé différents types de fours électriques que nous décrirons en détail dans le chapitre consacré à l'électro-métallurgie de l'aluminium. Le four représenté par la figure 52 se compose d'une cathode C placée au-dessus d'un petit creuset *c* en argile, en fluorine (spath fluor) ou en charbon, destiné à recevoir le métal mis en liberté. La cuve d'électrolyse est en métal, avec revêtement extérieur en maçonnerie ; elle communique par l'intermédiaire d'une résistance R avec la cathode. Cette résistance ne doit laisser passer par la cuve qu'une faible partie du courant total ; l'autre électrode A plonge dans le mélange à électrolyser.

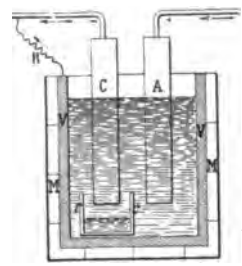


Fig. 52. — Four Minet.

Four Keller à capacités multiples. — Outre les fours électriques destinés à la fabrication spéciale de la fonte et de l'acier que nous étudierons plus loin, M. Keller a imaginé récemment[1] un four électrique « à capacités multiples », qui peut recevoir un grand nombre d'applications. Le four se compose de capacités, généralement au nombre de quatre, qui sont réunies à un creuset central commun, alimenté par les matières fondues provenant des réactions s'effectuant dans

1. Brevet n° 340. 407, 13 février 1904 (*La Houille Blanche*, novembre 1904).

chacune des capacités; ce creuset central est généralement disposé au-dessous du plan de fusion des matières dans chacune des capacités, et de telle façon que le courant électrique puisse, à un certain moment, se fermer à travers la masse qu'il contient.

Comme on le voit sur les figures 53 et 54, le courant entre et sort respectivement dans chaque capacité par les électrodes verticale *a* et *b*. Les capacités peuvent être groupées de différentes façons, mais naturellement ce four nécessite au moment deux capacités. Le creuset central qui, comme il vient d'être

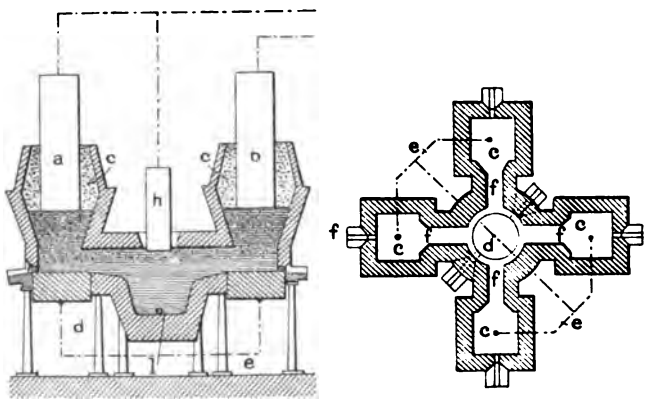


Fig. 53 et 54. — Four Keller à capacités multiples. (coupes verticale et horizontale).

dit, emmagasine les matières au fur et à mesure qu'elles entrent en fusion dans les capacités, tient celles-ci à une température suffisamment élevée pour qu'elles puissent être coulées en masse par un orifice *l*, lorsque le creuset est plein. Mais il faut remarquer que dans un tel système le circuit électrique se trouverait interrompu au moment de la coulée si l'on s'en tenait à cette disposition, puisque ce sont les matières elles-mêmes qui servent de conducteur reliant les capacités du four à l'entrée et à la sortie du courant.

Un dispositif très simple permet de remédier à ce grave inconvénient : il consiste à réunir les capacités de polarité différente par des conducteurs électriques; les soles de chacune

des capacités sont constituées par un ensemble conducteur du courant mis en communication avec des barres de cuivre réunissant les soles différentes entre elles, comme le représente la figure 54. En cours d'opération, le courant passe par les deux électrodes et le bain métallique ; mais, au moment de la coulée, l'intensité du courant circulant dans la masse en fusion qui se trouve dans les canaux *ff* réunissant les capacités *c*, *c*, et dans le creuset central *d*, diminue et tend à devenir nulle au fur et à mesure que le liquide s'écoule au dehors; mais, grâce au dispositif décrit, ce courant peut passer par les soles et les canalisations *e*, et cela en raison directe de la diminution de l'intensité dans la masse en fusion réunissant les capacités.

Lorsque cette masse en fusion ne réunit plus les substances en réaction contenues dans les capacités de polarité différente, tout le courant circule alors dans les canalisations extérieures *ee*. Après la coulée, les matières fondues continuent à se réunir dans le creuset *d* et donnent lieu à un nouveau déplacement du courant qui, contrairement à ce qui se passait au moment de la coulée, recommence à traverser le liquide fondu jusqu'à y passer totalement. De cette façon on remédie d'une manière très ingénieuse à l'inconvénient mentionné ci-dessus, qui aurait pour résultat non seulement d'arrêter le fonctionnement du four, mais aussi de produire un emballement des machines génératrices.

Cette remise en circuit de la masse en fusion est ainsi rendue automatique et progressive. Les canalisations extérieures sont, en raison de leur rôle, désignées sous le nom de « canalisations-tampons ».

D'après M. Keller, les avantages du four à capacités multiples, tel qu'il vient d'être décrit, seraient les suivants : dans les réductions des minerais, que l'on peut très facilement effectuer avec cet appareil, le métal réduit s'écoule, au fur et à mesure de sa formation, dans le creuset central où une épuration et un affinage peuvent avoir lieu ; le creuset peut, dans ce but, être garni d'un revêtement choisi et muni d'une tuyère d'insuffla-

tion de gaz quelconque. Si l'insufflation ainsi effectuée dans le milieu liquide est oxydante, elle n'aura pas la conséquence de consommer les électrodes qui sont éloignées et protégées de la zone d'insufflation.

Le fonctionnement de ce four est le suivant : les capacités *c*, *c*, sont d'abord remplies de matières, dont une grande partie est traversée par le courant; si l'on envisage, par exemple, le traitement du minerai de fer, le lit de fusion composé de minerai, coke et fondants concassés et mélangés, remplira les capacités *c*, *c*, *c*, *c*. Sous l'action du courant, la réduction du minerai s'opérera et le métal descendra d'abord dans le fond de chacune des capacités pour se réunir ensuite dans le creuset central qu'il remplira peu à peu. Lorsque le métal est amené à la composition voulue, il est évacué par coulée.

Si l'on veut employer ce four au traitement des minerais de cuivre, la fusion des minerais sera effectuée dans chacune des capacités *c*, *c*, et la masse se séparera des scories par différence de densité, dans le creuset central *d*, où un soufflage pourra être effectué pour l'affinage.

Lorsque la température du liquide contenu dans le creuset central est insuffisante, on peut, au moyen d'une électrode verticale mobile *h*, branchée en parallèle sur l'un des deux pôles et traversant la voûte du four, régler le passage du courant pour le réchauffage des matières en abaissant ou en descendant cette électrode additionnelle.

Au lieu d'employer un canal semblable à celui qui est indiqué sur la figure, on peut utiliser un canal horizontal; dans ce cas, l'adjonction des canalisations-tampons ne sera plus indispensable, et il sera préférable de ne pas évacuer toute la matière en fusion, en plaçant le trou de coulée à un certain niveau au-dessus du fond de ce canal; ce four est également applicable au cas où les matières comprises dans le canal tout en étant conductrices, ne sont pas assez fluides pour être évacuées par coulée. Les courants polyphasés peuvent très bien convenir à ce four, en disposant une capacité par phase et les connexions comme il convient.

On peut, avec le four Keller, effectuer des opérations métallurgiques très variées, obtenir des métaux et des alliages, et même fabriquer le verre.

Four de l'Electric Reduction C°. — Ce four, qui date de 1898 et qui a pour but de produire la fusion des métaux et les réactions chimiques, est un four à résistance superficielle[1];

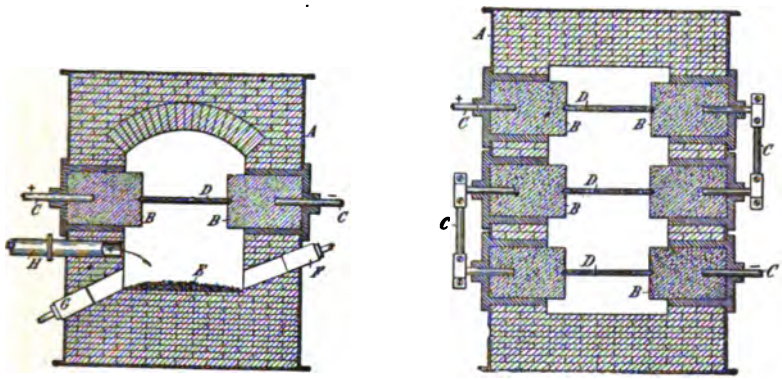


Fig. 55 et 56. — Four de l'Electric Reduction C° (coupes verticale et horizontale)

la résistance de chauffage se compose de tiges de charbon D fixées dans des blocs de charbon B faisant corps avec les parois du four; le mélange à chauffer E est disposé sous ces tiges de manière que la chaleur dégagée par le passage du courant rayonne sur lui; c'est en quelque sorte un four à réverbère, la voûte supérieure étant destinée à renvoyer vers le bas toute la chaleur dirigée vers elle.

Comme on le voit sur les figures 55 et 56, il n'y a aucun contact entre les charbons et les matières à traiter; le passage du courant et par suite la quantité de chaleur nécessaire se règlent à volonté et la température se répartit très uniformément dans le mélange, bien qu'étant très élevée; de plus la réaction peut s'effectuer sans qu'on ait à craindre une interruption, les charbons étant fabriqués de manière à faire le

1. *L'Éclairage Électrique* (24 mars 1900).

plus long usage possible. On peut charger les matières premières par une ouverture F et faire écouler le produit définitif par un autre orifice G. La figure 55 représente la coupe verticale du four, et la figure 56 la coupe horizontale. Les fours sont construits avec des matières réfractaires, et les blocs B sont en communication avec la source d'énergie électrique. La matière E repose directement sur la sole du four et peut être introduite dans l'appareil par la conduite inclinée F, tandis que les produits de la réaction sortent en G. En H est figuré un tube destiné au dégagement des gaz pouvant se produire pendant la réaction.

Fig. 57 — Four Menges.

Four Menges. — Le four de Menges (brevet allemand n° 40.354, de 1886) ressemble assez à une lampe à arc dans laquelle l'électrode inférieure, rendue fixe, est adaptée au fond d'un creuset en matière conductrice de l'électricité (*fig.* 57); l'électrode supérieure traverse le couvercle du creuset et, au moyen d'un dispositif approprié, est maintenue toujours à la même distance de l'électrode inférieure. L'électrode mobile est composée d'un mélange conducteur, comme par exemple, de charbon et d'oxyde à réduire.

Le four est disposé à l'intérieur d'un récipient qui permet d'effectuer la fusion sous pression. Un ensemble de soupapes, de manomètres et de vis de serrage est adapté au couvercle du récipient extérieur.

Four Héroult. — L'industrie doit à Paul Héroult de nombreux appareils, dont les principaux ont été utilisés dans la fabrication de l'aluminium, comme nous le verrons plus loin. La plupart des fours électriques qu'il a imaginés se composent en principe d'une anode verticale mobile et d'une cathode

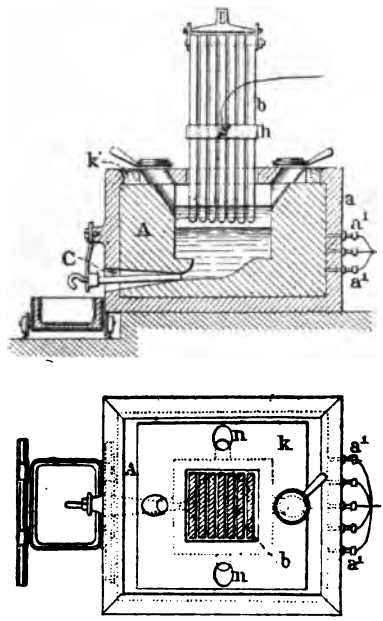


Fig. 58. — Four Héroult.

constituée par le creuset dans lequel s'effectue la réaction. Le four représenté par la figure 58 se compose d'une anode *b* formé d'un faisceau de baguettes de charbon maintenues par un cadre métallique sur lequel est serré le conducteur positif du courant. Le creuset A, en charbon conducteur est disposé dans une caisse de fonte isolée du sol. Il est mis en contact avec le pôle négatif de la dynamo au moyen de chevilles de cuivre fixées dans la caisse. Deux ouvertures servent à charger l'appareil et à permettre aux gaz de la réaction de se dégager librement. Un trou de coulée, placé à la partie inférieure du four sert à l'évacuation du produit obtenu.

CHAPITRE IV

FOURS ÉLECTRIQUES DE LABORATOIRE

Œuf électrique. — Four en chaux vive de Moissan. — Fours Moissan et Violle pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques. — Fours en calcaire et en magnésie. — Fours à tube. — Volatilisation rapide des métaux dans le four Moissan : cuivre, argent, platine, aluminium, étain, or, manganèse, fer, uranium. — Volatilisation des composés réfractaires : chaux, magnésie, zircon, silice, amiante. — Action de la température du four électrique sur les oxydes métalliques : oxyde de calcium, baryte, magnésie, alumine. — Propriétés de la chaux en fusion dans le four électrique. — Propriétés nouvelles des sulfures métalliques dans le four électrique. — Recherches de M. Mourlot. — Four électrique Poulenc et Meslans. — Four Ducretet et Lejeune. — Four à réduction et à distillation. — Four Héroult pour expériences.

Œuf électrique. — L'œuf électrique qui a servi à M. Berthelot pour réaliser sa remarquable synthèse de l'acétylène,

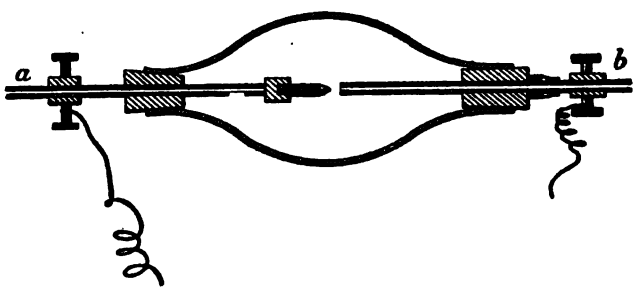


Fig. 59. — Œuf électrique de M. Berthelot.

dont nous avons précédemment parlé, est un véritable four électrique dans lequel la vapeur de carbone produite dans le phénomène de l'arc électrique se combine à l'hydrogène que

l'on fait arriver dans le globe de verre (*fig.* 59) ; cet appareil, qui date de 1862, est l'un des premiers fours qui aient servi à produire des réactions chimiques en utilisant la chaleur de l'arc.

Four en chaux vive de Moissan. — Au cours de certaines recherches sur les différentes variétés de carbone, M. H. Moissan songea à utiliser la chaleur fournie par l'arc voltaïque, dans le but de soumettre les différents corps qu'il étudiait à une température supérieure à 2.000° ; l'idée première

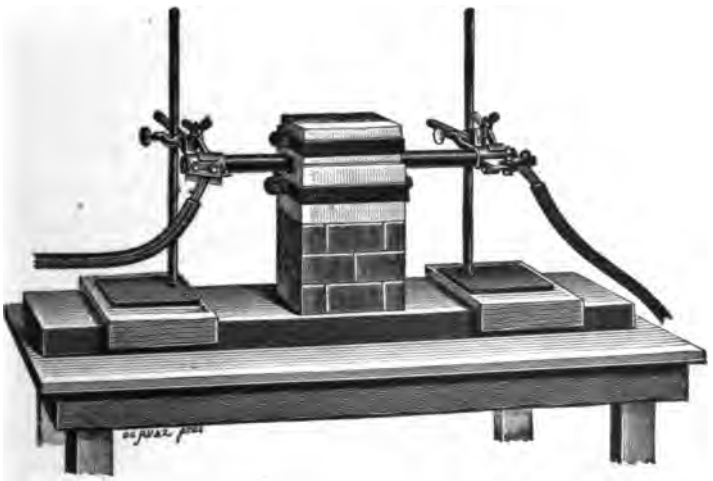


Fig. 60. — Four en chaux vive de M. Moissan.

qui dirigea ce savant était de soustraire les substances à traiter à l'action de l'arc et des électrodes et de séparer de cette façon l'action thermique du courant de l'action électrolytique.

Après quelques essais, il s'est arrêté au dispositif représenté par la figure 60. Ce four se compose[1] de deux briques de chaux vive bien dressées appliquées l'une sur l'autre. La brique inférieure est munie d'une rainure longitudinale destinée au passage des électrodes, et au centre se trouve une cavité plus ou moins profonde formant creuset. Elle renferme une couche de

1. Moissan, *Description d'un nouveau four électrique* (*Comptes Rendus*, 12 décembre 1892).

quelques millimètres de la substance sur laquelle doit se manifester l'action de l'arc; quand les expériences le demandent, on peut aussi disposer dans cette cavité un petit creuset de charbon contenant la substance à calciner (*fig.* 61 et 62). Enfin, quand il s'agit d'oxydes à réduire ou de métaux à fondre, on se sert de creusets de plus grande dimension, et une ouverture cylindrique ménagée au milieu de la brique supérieure permet de faire tomber dans le four les matières à traiter, dans le cours même de l'expérience. Le diamètre des charbons varie nécessairement avec l'intensité du courant.

Dans ses premières recherches, M. Moissan s'est servi, comme source d'énergie électrique, d'une petite dynamo Edison, actionnée par un moteur à gaz de 4 chevaux; le courant qui traversait le four avait généralement une intensité de 30 ampères et une tension de 55 volts; la température obtenue était alors voisine de 2.250°. Plus tard, il utilisa la force produite par une machine à gaz de 8 chevaux; l'intensité du courant fourni par la dynamo était de 100 ampères et la tension de 45 volts; la température atteinte était de 2.500°. Enfin, au cours d'expériences effectuées avec M. Violle, au Conservatoire national des Arts et Métiers, ce savant a pu obtenir avec une force de 50 chevaux, une température voisine de 3.000° : l'intensité du courant était de 450 ampères et la tension de 70 volts.

« Lorsqu'on emploie des courants à haute tension, dit M. Moissan, il est très utile de prendre certaines précautions et d'isoler avec soin les conducteurs. D'ailleurs, même avec des courants de 30 ampères et 50 volts, tels que ceux employés au début de cette étude, il est indispensable de ne pas exposer le visage à une exposition prolongée de la lumière électrique et de toujours garantir les yeux avec des lunettes à verres très foncés. Les coups de soleil électriques ont été très fréquents au début de ces recherches, et l'irritation produite par l'arc sur les yeux peut amener des congestions très douloureuses.

« Dès que la température dépasse 2.000°, la chaux, la strontiane, la magnésie cristallisent en quelques minutes. Si

la température s'élève encore, la matière même du four, la chaux vive, fond et coule comme de l'eau. A cette même température, le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium et le métal se dégage en abondance; il s'unit avec facilité aux charbons des électrodes pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir. Le sesquioxyde de chrome, l'oxyde magnétique de fer sont fondus rapidement au four électrique. Le sesquioxyde d'uranium, chauffé seul,

FIG. 61 et 62. — Modèles de creusets du four Moissan.

est ramené à l'état de protoxyde noir cristallisé en longs prismes. L'oxyde d'uranium, qui est irréductible par le charbon aux plus hautes températures de nos fourneaux, est réduit de suite à la température de 3.000°. En dix minutes, il est facile d'obtenir un culot de 120 grammes d'uranium. Les oxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, de chrome sont réduits par le charbon, en quelques instants. C'est une véritable expérience de cours, n'exigeant que dix ou quinze minutes. »

Ce four a permis à M. Moissan de faire réagir facilement le bore et le silicium sur les métaux et d'obtenir des borures et des siliciures en magnifiques cristaux. Il est également très facile, comme nous le verrons bientôt, de faire agir cette température élevée sur un grand nombre de corps simples ou composés et de réaliser des préparations nouvelles.

Dans ce four, la chaux peut être remplacée par deux briques de magnésie calcinée bien exempte de substances fusibles et préparée dans les conditions indiquées par M. Schlœsing; M. Moissan a même essayé de construire le même appareil avec du charbon de cornue; mais, dans ce cas, la perte de chaleur par conductibilité est beaucoup trop grande, et il est alors difficile d'atteindre une température très élevée.

Fours électriques de Moissan et Violle pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques. — Ces fours se composent[1] essentiellement d'une enceinte en charbon aggloméré, préparé avec du charbon de cornue en poudre et du goudron, mais sans acide borique. L'arc voltaïque jaillit entre deux électrodes horizontales à l'intérieur de cette chambre, constituée par un cylindre dont le diamètre égale la hauteur et qui est pris dans un morceau de tube de charbon; ce cylindre

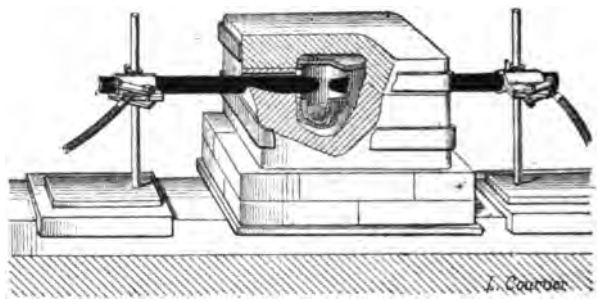


Fig. 63. — Four Moissan et Violle pour la fusion des métaux.

repose par sa partie inférieure sur une plaque de même substance. La partie supérieure, c'est-à-dire le couvercle, supporte un disque de charbon d'un diamètre égal à celui du cylindre; enfin deux ouvertures laissent passer les électrodes amenant le courant.

Le cylindre de charbon est disposé dans un bloc de calcaire, semblable à ceux que Deville et Debray employaient dans leurs grandes fusions de platine; une couche d'air de 5 millimètres environ d'épaisseur sépare entièrement le cylindre du bloc de calcaire, et la base du cylindre repose sur des cales en magnésie. Les dimensions du four varient naturellement avec la puissance électrique mise en jeu. Quand les courants ont une intensité comprise entre 300 et 500 ampères, le cylindre de charbon a 65 millimètres de diamètre, les électrodes de charbon ont de 3 centimètres à $3^{cm},5$ de diamètre

1. Moissan et Violle, *Sur un four électrique* (*Comptes Rendus*, 13 mars 1893).

et le bloc de calcaire a environ 20 centimètres de hauteur, 25^{cm} de largeur et 30 centimètres de longueur. Le couvercle, de même surface que le four proprement dit, a une épaisseur de 4 à 5 centimètres. Les cylindres de charbon servant d'électrodes sont supportés par des pinces en fer reposant sur des chariots disposés horizontalement, qui permettent de les rapprocher ou de les éloigner avec la plus grande facilité. Le

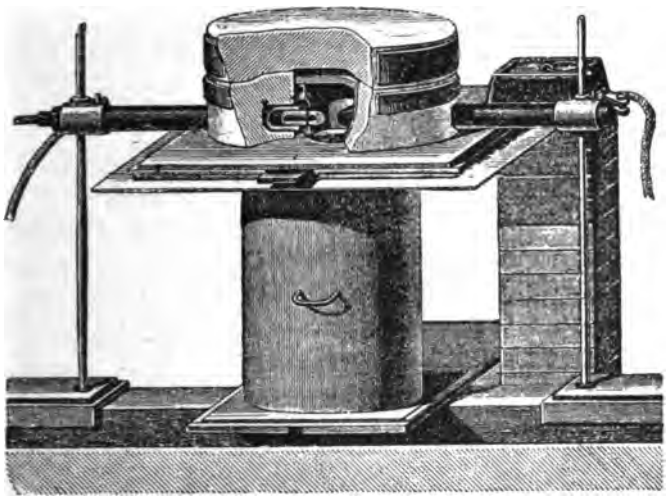


Fig. 64. — Four Moissan et Violle pour les recherches calorimétriques.

courant leur est amené par deux manchons en cuivre rouge de haute conductibilité, armés de mâchoires entre lesquelles on écrase les câbles de la dynamo, afin d'avoir le meilleur contact possible.

Il existe deux modèles de ce four :

Le premier, qui convient à la fusion des métaux réfractaires tels que le chrome et le manganèse (*fig.* 63), contient au fond du cylindre un creuset de charbon constitué soit par un aggloméré, soit par du charbon de cornue dans lequel on place le mélange à réduire. Le second, qui est spécialement destiné aux recherches calorimétriques (*fig.* 64), est celui qui a servi à M. Violle pour déterminer la température de l'arc voltaïque ; dans ce

four, le fond de l'enceinte de charbon est constitué par une plaque mobile dans le sens horizontal, à la manière d'un tiroir. Le pôle positif est formé d'un tube de charbon dans lequel peut glisser à frottement doux une tige de même substance soutenant un fragment de charbon. Il suffit de tirer sur la tige au moment convenable pour faire tomber dans un calorimètre situé au-dessous le fragment transformé en graphite dont on veut connaître la température, lorsqu'il s'est échauffé uniformément. Comme avec les fours précédents, on arrive sans peine à réaliser avec ces derniers des températures dépassant 3.000°.

Fours en calcaire et en magnésie. — Lorsque le four atteint certaines dimensions, en vue de produire des intensités de courant élevées, il devient très difficile d'obtenir des blocs de chaux non gercés et homogènes : aussi remplace-t-on alors la chaux par son carbonate. M. Moissan emploie un carbonate de chaux à grains aussi fins que possible qui peut être obtenu en blocs aussi gros qu'on le désire ; il a l'avantage d'être d'une grande solidité, de se tailler très facilement et de permettre ainsi de faire au laboratoire même les quelques modifications de détail dont on a besoin. Le charbon de cornue que l'on emploie pour la fabrication des creusets des fours de petits modèles, présente l'inconvénient de se gonfler lorsqu'il se transforme en graphite pendant le fonctionnement de l'arc ; on utilise alors, dans les fours de grandes dimensions, des creusets faits au moule par compression et d'une seule pièce, que l'on cuit ensuite à la plus haute température possible à la façon des électrodes.

On peut également remplacer les creusets de charbon par des creusets en magnésie, dont on doit enlever toutes les impuretés capables d'abaisser son point de fusion. Pour cela, on calcine pendant plusieurs heures l'hydrocarbonate de magnésie, on réduit en poudre la magnésie obtenue, et on la fait digérer par une solution étendue de carbonate d'ammoniaque, puis on la lave à grande eau ; enfin on la calcine à haute tempéra-

ture; la magnésie ainsi obtenue est délayée dans l'eau de manière à former une pâte épaisse que l'on moule par compression ; on abandonne alors les pièces formées à une dessiccation lente et on les cuit une dernière fois dans un four à moufle. Cette magnésie, additionnée d'une faible quantité d'eau et très fortement comprimée, fournit une masse très dure rayant le marbre et la fluorine.

Ainsi que M. Schlœsing l'a établi, cette magnésie ne présente plus de retrait à la température d'un fourneau à vent, et ne subit aucune action de la part des agents atmosphériques. Mais, aux températures élevées du four électrique, elle donne naturellement un nouveau retrait; dans ces conditions, tout en restant légère, elle prend un aspect cristallin et sa solidité augmente.

Ainsi constitué, le four peut servir, lorsqu'il est bien conduit, pour six ou huit expériences; mais ces dernières doivent être assez rapprochées, étant donné que le calcaire se transforme peu à peu en chaux vive, se débitant et tombant en poussière par absorption de l'humidité contenue dans l'atmosphère, avec formation de chaux hydratée. Avant chaque expérience, il faut avoir bien soin de sécher complètement le four, pour éviter qu'il se fendille sous l'action de la chaleur, une fois en marche. C'est pour prévenir cet inconvénient que le four et le couvercle sont cerclés dans des bandes métalliques serrées par des écrous suffisamment éloignés des électrodes, afin d'éviter les courts-circuits; on peut également placer le bloc dans une enveloppe en tôle.

Fours à tubes. — Les fours que nous venons de décrire permettent de chauffer de grandes quantités de produits à une haute température; mais il est impossible d'éviter l'action des gaz qui remplissent l'appareil. Ces gaz sont : l'*acide carbonique* provenant de la décomposition du carbonate de chaux du four et qui produit de l'*oxyde de carbone* au contact du charbon des électrodes; l'*hydrogène* provenant de la décomposition de l'eau qui existe en plus ou moins grande quantité dans

l'appareil. Le four à tube a pour but de remédier à ces inconvénients.

Il se compose d'un bloc de pierre de Courson ayant la forme d'un parallélipipède au milieu duquel est ménagée une cavité d'assez grande dimension : deux rainures donnent passage aux électrodes, aussi mobiles que dans les fours à creuset précédemment décrits. Lorsque ce four a fonctionné pendant un certain temps avec des courants de haute intensité (1.200 à 2.000 ampères), il est mis hors d'usage, car la chaux se volatilise en produisant des torrents de fumée ; les vapeurs qui s'échappent par les ouvertures donnant passage aux électrodes, produisent un sifflement et finissent même par soulever le couvercle ; en même temps il tombe dans la chaux liquide de petits fragments de carbonate de chaux qui sont rapidement dissociés et qui décrépitent en projetant de toutes parts de la chaux fondue ; on peut remédier à cet inconvénient en donnant de plus grandes dimensions à la cavité centrale ; mais alors la température n'est plus aussi élevée. Il vaut mieux, dans ce cas, garnir cette cavité de couches de charbon et de magnésie, comme cela est représenté par les figures 65 et 66.

Sur les parois de la cavité, qui présente aussi la formé d'un parallélipipède, se trouvent des plaques alternées de magnésie et de charbon de 1 centimètre d'épaisseur[1]. Ces plaquettes, qui sont au nombre de quatre, sont disposées de telle sorte que la magnésie soit toujours en contact avec la chaux vive et la plaquette de charbon à l'intérieur du four. Comme la magnésie (oxyde de magnésium, MgO) est irréductible par le charbon, elle ne pourra disparaître que par volatilisation, tandis que, à ces hautes températures, la chaux fondrait, ainsi que nous l'avons déjà dit, et au contact du charbon, produirait presqu'aussitôt du carbure de calcium. Le tout est recouvert par un bloc de pierre de Courson.

La partie la plus intéressante de ce four est un tube de char-

1. Moissan, *Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère et à électrodes mobiles* (*Comptes Rendus*, 20 novembre 1893).

bon traversant le four et les plaquettes latérales, perpendiculairement aux électrodes ; son diamètre peut varier de 1 à 2 centimètres, et il est placé de façon à se trouver à 1 centimètre environ au-dessous de l'arc et à 1 centimètre également au-dessus du fond de la cavité. L'appareil ainsi disposé peut être chauffé pendant plusieurs heures avec des courants qui varient de 300 ampères et 70 volts environ à 1.000 ampères et 60 volts. La partie du tube de charbon exposée à une si

Fig. 65. — Four à tube de M. Moissan (premier modèle).

haute température se transforme entièrement en graphite ; mais, si le tube est en carbone pur préparé avec soin et sous forte pression, son diamètre ne change pas sensiblement.

Pour éviter l'action directe du carbone sur les corps mis en expérience, on peut donner à ce tube un revêtement intérieur de magnésie ; il est vrai que l'expérience est limitée dans ce cas par la vaporisation de cet oxyde ; mais, avant d'en arriver là, il existe un grand nombre de recherches à effectuer. Si l'on incline le tube de 30°, au lieu de le laisser horizontal, on possède alors un appareil continu, et l'on peut, en amenant par glissement le mélange d'oxydes à réduire, produire toute une série d'expériences sur les métaux réfractaires tels que le chrome dont nous parlerons plus loin. L'opération peut être faite dans un courant gazeux que l'on fait circuler dans l'appareil avec une

très grande vitesse; mais il faut naturellement que ces gaz soient parfaitement secs. Le seul inconvénient du tube de charbon est d'être poreux, et il n'a pas été possible de remédier à ce défaut.

C'est au moyen de cet appareil que M. Moissan a préparé le siliciure de carbone, le chrome et le vanadium, pour ne citer que ces trois corps. Si l'on place du silicium dans une nacelle

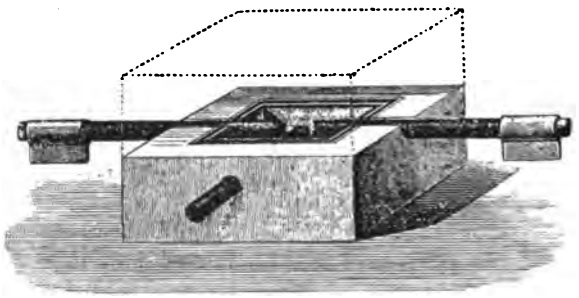


Fig. 66. — Four à tube de M. Moissan (deuxième modèle).

en charbon au milieu du tube, chauffé avec un courant de 1.000 ampères et 60 volts, on obtient sur la paroi supérieure des aiguilles prismatiques de siliciure de carbone qui atteignent plusieurs millimètres et qui sont produites dans ce cas par la combinaison de la vapeur de carbone et la vapeur de silicium.

Volatilisation rapide des métaux dans le four Moissan. — Le four électrique permettant d'obtenir les températures les plus élevées que l'on connaisse, M. Moissan a pu, dès ses premiers essais, volatiliser et condenser très facilement les métaux en se servant des fours qu'il a imaginés. Pour condenser les vapeurs, il a utilisé un tube métallique refroidi intérieurement par un courant d'eau, ce dispositif ayant fourni déjà d'intéressants résultats à Henri Sainte-Claire Deville dans ses belles recherches sur la dissociation. Ce tube, qui était en cuivre et recourbé en U, avait environ 15 millimètres de diamètre, et l'eau y circulait à la pression de 10 atmosphères. La partie en U était introduite dans le four électrique, à 2 centimètres environ de

l'arc, au-dessus du creuset qui contenait la substance à volatiliser; en outre, une feuille d'amiante placée près de l'ouverture livrant passage au tube froid permettait de condenser les vapeurs métalliques qui s'échappaient du four en abondance.

Cuivre. — On place un fragment de cuivre de 103 grammes[1] dans le creuset en charbon du four électrique, et l'on chauffe pendant cinq minutes environ avec un courant de 350 ampères sous 70 volts environ; après une ou deux minutes, des flammes éclatantes mesurant de 4 à 5 centimètres de largeur jaillissent avec force des ouvertures qui donnent passage aux électrodes de chaque côté de l'appareil (*fig.* 67). Des torrents de fumée de couleur jaune, produites par la formation d'oxyde de cuivre résultant de la combustion de la vapeur métallique, accompagnent ces flammes; si, après cinq minutes, on arrête l'expérience en supprimant le courant, il reste dans le creuset un culot de métal ne pesant plus que 77 grammes. Ainsi, dans ces conditions, 26 grammes de cuivre (103-77 grammes) ont donc été volatilisés. Autour du creuset, dans la partie horizontale située entre le couvercle et le four, on rencontre une large auréole de globules de cuivre fondu provenant nécessairement de la distillation du métal; sur le tube froid on trouve du cuivre métallique en abondance. Si l'on recueille la vapeur jaune, celle-ci laisse de l'oxyde de cuivre à l'acide chlorhydrique étendu et froid, et comme résidu de petites sphères de cuivre métallique.

Argent. — On sait depuis longtemps que l'argent est volatil à haute température; et cependant, dans le four Moissan, on peut amener ce métal en pleine ébullition; il distille avec la plus grande facilité, et l'on recueille par sa condensation de petits globules fondus, une sorte de poussière grisâtre amorphe et aussi des fragments arborescents.

Platine. — Chauffé dans le four électrique, ce métal entre rapidement en fusion et ne tarde pas à se volatiliser; il est facile de recueillir du platine métallique en petits globules brillants, et en poussière sur les parties les moins chaudes des

1. Moissan, *Comptes Rendus* (19 juin 1893).

électrodes ou même à quelques centimètres du creuset, sur la surface de la brique inférieure qui le soutient.

Aluminium. — Si l'on chauffe ce métal pendant cinq minutes avec un courant de 250 ampères sous 70 volts, on obtient sur le tube froid une agglomération constituée par une poudre grise ; agitée dans l'eau, elle laisse tomber au fond du verre de petites sphérules de métal ; ces sphères, qui ont un éclat métallique, dégagent de l'hydrogène par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique ; on peut également recueillir sur un carton d'amiante de petites sphères recouvertes d'alumine (Al^2O^3) produites par l'oxydation des vapeurs métalliques sortant du four.

Étain. — Avec l'étain, l'expérience dure dix minutes environ : quand le four est en pleine activité, avec un courant de

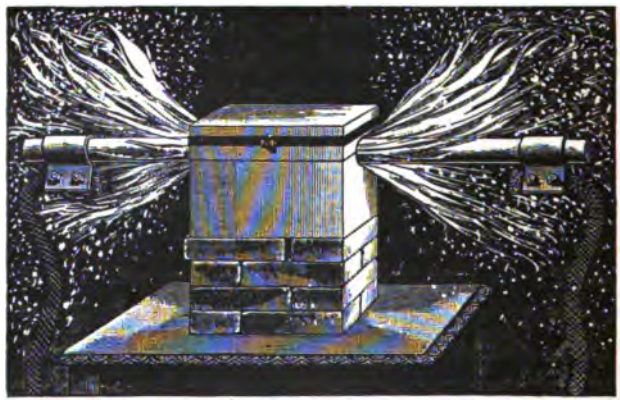


Fig. 67. — Four de M. Moissan en marche.

380 ampères sous 80 volts, il se dégage dans le voisinage des électrodes des fumées blanches très abondantes ; sur le tube froid on trouve une faible quantité d'oxyde d'étain, des petits globules brillants et une matière grisâtre à aspect fibreux ; cette partie fibreuse et les petits globules sont formés d'étain métallique, car, au contact de l'acide chlorhydrique, ils dégagent de l'hydrogène ; on peut de même condenser à la partie supérieure du four de petites sphères d'étain métallique mélangé d'oxyde.

Or. — M. Moissan a placé 100 grammes d'or dans le creuset du four électrique; après six minutes d'expérience, il n'en restait que 95 grammes. Le reste du métal s'est dégagé pendant l'expérience sous forme de fumées abondantes de couleur jaune verdâtre ; le tube froid était recouvert d'une poudre de couleur foncée à reflets pourpres ; au microscope, il était facile de distinguer sous un faible grossissement de petites sphères régulières d'or fondu, d'une belle couleur jaune ; ces sphères se dissolvent dans l'eau régale et offrent toutes les particularités des sels d'or. Sur le carton d'amiante sur lequel les vapeurs émises de l'intérieur du four sont venues se condenser, on rencontre de nombreux globules très petits d'or métallique; autour de cette partie de couleur jaune se trouve une auréole rouge, puis au-delà une magnifique teinte pourpre foncée.

Manganèse. — L'expérience la plus intéressante qui ait été faite sur ce métal au four électrique consiste à placer dans le creuset 400 grammes de manganèse ; il se dégage pendant l'expérience des fumées très abondantes et, à la fin, il ne reste qu'un culot de carbure métallique, ne pesant que quelques grammes. Il est du reste à remarquer que chaque fois que l'on chauffe trop longtemps le manganèse au four électrique, on ne trouve plus trace de ce métal dans le creuset.

Fer. — Si l'on soumet ce métal pendant sept minutes à un courant de 350 ampères sous 70 volts, on recueille sur le tube froid une poudre grise présentant quelques surfaces brillantes, très minces, mamelonnées et mélangées à une poussière grise ayant la couleur du fer réduit par l'hydrogène. Cette poussière devient brillante par le brunissoir et l'échantillon entier se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu avec dégagement d'hydrogène. Sur le carton d'amiante sur lequel viennent se condenser les vapeurs métalliques, on peut recueillir de petites sphères d'oxyde magnétique ($Fe^3 O^4$) et des globules de même composition, de couleur noire et à surface rugueuse.

Uranium. — Avec un courant de 350 ampères sous 75 volts et une durée d'expérience de neuf minutes, on recueille sur le tube froid de petites sphères métalliques, mélangées à un

dépôt de poudre grise ; sur le carton d'amiante on trouve de nombreuses petites sphères jaunes non attirables à l'aimant et ne contenant pas de carbone ; elles présentent l'aspect métallique.

Volatilisation des composés réfractaires. — Afin de montrer combien il est facile de fondre et de volatiliser au four électrique les corps les plus réfractaires, voyons tout d'abord de quelle façon se comportent la *chaux* et la *magnésie*, qui jusqu'à ces recherches, étaient regardées comme des oxydes infusibles.

Si l'on se sert d'un courant de 350 ampères sous 70 volts, on obtient la volatilisation de la *chaux* en dix minutes environ ; on recueille alors sur le tube froid une poussière amorphe, et du four s'échappent d'abondantes vapeurs d'oxyde de calcium ; avec un courant de 400 ampères sous 80 volts, l'expérience ne dure que cinq minutes et avec 1.000 ampères sous 80 volts, on peut, en cinq minutes, volatiliser près de 100 grammes de chaux.

La *magnésie* offre plus de difficultés, son point d'ébullition étant voisin de son point de fusion ; dès qu'elle est fondue, elle émet des vapeurs condensables sur le tube froid ; la distillation devient très belle et très rapide lorsqu'on emploie des courants de 1.000 ampères sous 80 volts. Cette expérience présente un grand intérêt, car c'est elle qui a permis à M. Moissan de déterminer la densité de la magnésie fondue. On sait en effet, depuis les recherches de M. Ditte, effectuées en 1871, que, par suite de polymérisations, la densité de cet oxyde s'élève rapidement avec la température ; à 350°, elle est de 3,1932 ; au rouge sombre, elle est de 3,2482 ; au rouge blanc, de 3,5699 ; à son point de fusion, elle est de 3,654.

La *zircone*, soumise à la température du four électrique, ne tarde pas à entrer en fusion[1] ; après dix minutes d'expérience, en opérant avec un courant de 360 ampères sous 70 volts, elle se réduit en vapeurs, en produisant des fumées blanches très

1. Moissan, *Comptes Rendus*, 29 mai 1893.

abondantes, constituées par la vapeur de cet oxyde ; en les condensant, on obtient une poussière blanche qui, traitée par l'acide chlorhydrique pour en extraire la chaux qu'elle contient, et par l'eau distillée bouillante, se présente, après dessiccation, en masses blanchâtres arrondies, non transparentes. Cette poudre, qui raye le verre avec facilité, a une densité de 5,1 et possède tous les caractères de la zircone; dans le creuset même, on retrouve, après refroidissement, une masse de zircone fondue à cassure cristalline ; dans le four, on rencontre dans les parties les moins chaudes, des cristaux de zircone affectant la forme de dendrites transparentes et rayant le verre.

La *silice* ou cristal de roche présente des particularités aussi intéressantes, dont nous parlerons plus loin, dans le chapitre qui traite du silicium et de ses dérivés.

En soumettant pendant cinq minutes le *pyrophosphate de magnésium* à l'action d'un courant de 300 ampères sous 65 volts, on obtient un dégagement abondant de vapeurs. On peut remarquer sur le tube froid une très faible élévation de température : au début de l'expérience, il était traversé par un courant d'eau possédant une température de 15°,4; celle-ci ne s'est élevée que de 2° environ à la fin de l'expérience, c'est-à-dire au moment où l'appareil était en pleine activité ; la température de l'eau n'était en effet que de 17°,5; les vapeurs qui se produisent au milieu du four se condensent avec la plus grande facilité sur le tube froid. En retirant celui-ci du four, M. Moissan a pu constater qu'il était recouvert de phosphore ordinaire et de magnésie; dans le creuset, il restait une matière grisâtre et caverneuse, fondue, composée de magnésie et d'acide phosphorique.

En chauffant de l'*amiante* (silicate de magnésie contenant une petite quantité de fer) dans un creuset de charbon, pendant six minutes, avec un courant de 300 ampères sous 70 volts, on n'a pu obtenir comme résidu qu'une toute petite quantité de silicate fondu et un globule ferrugineux à cassure brillante, renfermant, d'après M. Moissan, 1,6 0/0 de magnésium, de

0,7 0/0 de silicium. Le tube froid était recouvert d'une poudre grise contenant de la silice, de la magnésie et une faible quantité de carbone et de silicium ; la silice y était même en certaine quantité sous forme de sphères transparentes.

« En résumé, dit M. H. Moissan, à la haute température produite dans nos expériences par l'arc électrique, les métalloïdes et les métaux regardés jusqu'ici comme réfractaires sont volatilisés. Les composés les plus stables de la chimie minérale disparaissent dans le four électrique, soit par dissociation, soit par volatilisation. Il ne reste plus, pour résister à ces hautes températures, qu'une série de composés nouveaux parfaitement cristallisés et d'une stabilité exceptionnelle. Ce sont les borures, les siliciures et surtout les carbures métalliques. »

Action de la température du four électrique sur les oxydes métalliques. — Nous venons de dire quelques mots sur l'action exercée par la haute température du four électrique sur la chaux et la magnésie ; reprenons maintenant ces corps et étendons leur étude à celle des principaux oxydes métalliques que nous connaissons.

Pour étudier l'action de l'arc électrique sur les oxydes métalliques, M. Moissan s'est servi du four que nous avons précédemment décrit ; les oxydes étaient préparés purs et anhydres, et tassés ensuite en poudre fine[1] au milieu de la cavité placée entre les électrodes : on faisait alors jaillir l'arc voltaïque, et voici ce qu'on observait :

Oxyde de calcium. — La chaux vive, soumise à l'action d'une température produite par un courant de 50 volts et 25 ampères ne tarde pas à se couvrir de cristaux, blancs et brillants ; si, au lieu de chaux tout à fait pure, on se sert de chaux ordinaire, semblable à celle qui constitue le four, on peut encore obtenir une magnifique cristallisation ; avec un courant plus puissant, donnant 50 volts et 100 ampères, par exemple, la formation de ces cristaux est beaucoup plus rapide et plus abondante. La

1. Moissan, *Action d'une haute température sur les oxydes métalliques* (*Comptes Rendus*, 12 décembre 1892).

chaux pure, bien exempte de silice, de magnésie ou d'alumine, fond tout aussi bien que la chaux du four. Lorsque l'on fait durer cette expérience plus d'un quart d'heure avec un four de grandeur ordinaire, les parois extérieures de celui-ci deviennent rouges, et l'on est obligé de terminer l'expérience.

Strontiane. — Sous l'action d'une température voisine de 2.500°, la strontiane cristallise comme la chaux; mais, vers 3.000°, elle fond, devient transparente et abandonne par refroidissement des cristaux mêlés confusément.

Baryte. — Bien que la baryte fonde difficilement, elle devient tout à fait liquide vers 2.000° et ne semble pas se décomposer à 2.500°; elle laisse par refroidissement un amas de cristaux enchevêtrés.

Magnésie. — Cette substance cristallise vers 2.500°, et lorsqu'on opère sous une intensité de 360 ampères et une tension de 70 volts, on obtient une masse fondue et transparente.

Alumine. — L'alumine a été étudié dans un creuset de charbon disposée au centre du four. A 2.250°, elle fond et cristallise facilement; additionnée d'une faible quantité de sesquioxyde de chrome, elle peut fournir de petits cristaux rouges, se détachant de la masse et qui ne sont autres que des *rubis;* mais ils sont moins beaux que ceux préparés par MM. Fremy et Verneuil. Quand l'arc est plus puissant, si l'expérience dure environ vingt minutes, l'alumine est complètement volatilisée, et il ne reste rien dans le creuset.

Oxydes de la famille du fer. — Le sesquioxyde de chrome chauffé avec un arc de 30 ampères sous 55 volts fond et donne une masse noirâtre hérissée de petits cristaux répondant exactement à la formule chimique du sesquioxyde de chrome anhydre.

Le bioxyde de manganèse devient de suite liquide et bouillonne en laissant une masse cristallisée de couleur brune, après dégagement d'oxygène.

Le sesquioxyde de fer fond très rapidement et se transforme en oxyde magnétique, liquide et partiellement cristallisé.

Le protoxyde de nickel laisse une masse fondue tapissée de

petits cristaux transparents verdâtres; le protoxyde de cobalt produit des cristaux rosés.

Acide titanique. — Soumis à un courant de 25 ampères sous 50 volts, l'acide titanique fournit de beaux cristaux prismatiques noirs, qui fondent après deux ou trois minutes de chauffe, et sont ensuite dissociés et complètement volatilisés.

Oxydes de cuivre et de zinc. — A une température voisine de 2.500°, l'oxyde de cuivre est complètement décomposé; l'oxyde de zinc est volatilisé très rapidement et fournit de longues aiguilles transparentes de plusieurs centimètres de longueur se déposant sur les électrodes en charbon et les orifices du four. « Sous l'action d'une haute température, variant entre 2.000° et 3.000°, la magnésie, la chaux, la strontiane cristallisent, puis fondent avec rapidité; l'acide borique, le protoxyde de titane, l'alumine sont rapidement volatilisés, et les oxydes de la famille du fer, stables aux hautes tempérarures, fournissent des masses fondues, hérissées de petits cristaux. Dans toutes ces expériences, une simple élévation de température a donc pu déterminer la cristallisation des oxydes métalliques. » (H. Moissan.)

Propriétés de la chaux en fusion dans le four électrique. — C'est Humphry Davy qui a montré le premier que la chaux fondait au contact de l'arc voltaïque; comme nous venons de l'indiquer, la fusion de la chaux s'obtient avec une grande facilité dans le four de M. Moissan. Ce savant a cherché à reconnaître comment se comportait cet oxyde à l'état de fusion dans le four électrique. Pour étudier ces réactions, il disposait un certain volume de chaux pure dans la cavité du four, puis au moyen de la chaleur de l'arc, il fondait la partie supérieure de cet oxyde. Après refroidissement, le mélange de chaux et du corps à étudier était disposé sur la surface de la chaux fondue.

Un cylindre de graphite mis en contact avec la chaux réduit cette dernière, et le carbure de calcium produit entoure le tout avec dégagement d'oxyde de carbone; si la chaux fondue est en excès et si son action est prolongée, le carbure est oxydé

à son tour; il se produit alors des vapeurs de calcium suivant les deux réactions successives :

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO$$
$$CaC^2 + 2CaO = 3Ca + CO.$$

La chaux agit donc ici comme oxydant, tandis que les vapeurs du four restent réductrices en dégageant continuellement des vapeurs de calcium et d'oxyde de carbone.

Le silicium se transforme rapidement en silice, qui fournit ensuite un silicate basique au contact de l'excès de chaux. Le bore disparaît dans la chaux en fusion et produit un borate de chaux; si l'expérience ne dure que deux ou trois minutes, on reconnaît que le bore restant est tapissé de cristaux noirs de borure de calcium.

La fonte de titane est oxydée par la chaux en fusion; après huit minutes de chauffe (600 ampères et 100 volts), le titane a complètement disparu; il se forme partiellement un titanate de chaux basique. Le chrome, renfermant une faible quantité de carbone, se transforme au contact de la chaux fondue en oxyde double de calcium et de chrome $Cr^2O^3,4CaO$. Le manganèse fondu est attaqué très rapidement par la chaux en fusion : une notable partie du métal est volatilisée, et la masse, de couleur foncée, qui reste après refroidissement est soluble dans l'eau, dans l'eau sucrée et dans l'acide acétique étendu. Le fer est rapidement attaqué par la chaux en fusion, et le métal restant prend sur certaines parties un aspect cristallin très net.

En chauffant 10 grammes de nickel en présence de 100 grammes de chaux pendant cinq minutes dans un arc de 700 ampères sous 70 volts, on peut retirer après refroidissement une masse fondue et brillante, de couleur rouge. En en examinant au microscope une surface polie, on peut reconnaître autour d'un point métallique très brillant une couche brune transparente d'oxyde de nickel, puis plus loin une couche rouge brun et rose dans laquelle on distingue de très

beaux cristaux groupés en étoile. Le cobalt est oxydé par la chaux en fusion qui se colore en bleu.

Le platine, mélangé à de la chaux fondue, entre rapidement en ébullition; lorsque l'expérience est terminée, on retrouve de nombreuses gouttelettes de métal condensées sur les fragments de chaux et sur la partie inférieure du couvercle. On rencontre parfois sur de grandes lamelles de chaux des cristaux de platine ayant plusieurs millimètres de longueur et d'une grande netteté. La chaux se colore souvent en marron par suite des vapeurs de platine qui pénètrent dans la masse et qui s'y condensent. Ces expériences montrent que, lorsque l'oxydation ne se produit pas, il est relativement facile d'obtenir la cristallisation des métaux par leur simple vaporisation dans un bain de chaux en fusion dans le four électrique.

Propriétés nouvelles des sulfures métalliques dans le four électrique. — Recherches de M. Mourlot. — M. Mourlot a montré que, sous la haute température fournie par le four électrique, les sulfures peuvent cristalliser par fusion ou volatilisation, ou être réduits; il a présenté le résultat de ses recherches sur la cristallisation des sulfures anhydres de baryum, de calcium, de strontium et sur les propriétés des sulfures de cuivre, de bismuth, d'argent, d'étain, de nickel et de cobalt.

La *cristallisation artificielle des sulfures anhydres de baryum, de calcium et de strontium* n'avait pas encore été obtenue avant les recherches de M. Mourlot. En employant le four électrique de M. Moissan, ce chimiste a pu obtenir des sulfures anhydres et cristallisés. Pour les préparer [1], deux séries d'expériences ont été faites : dans la première expérience, il a placé dans une nacelle de charbon le sulfure amorphe préparé par le procédé de M. Sabatier (action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate au rouge, dans le four à réverbère, en prenant la précaution de remplacer, à la fin de la chauffe, l'hydrogène sulfuré par

1. Mourlot, *Sur les propriétés et la cristallisation du sulfure de baryum anhydre* (*Comptes Rendus*, 28 février 1898), et *Sur la cristallisation des sulfures anhydres de calcium et de strontium* (*Comptes Rendus*, 12 septembre 1898).

l'hydrogène); la nacelle était disposée dans un tube de charbon et chauffée au four électrique avec un courant de 900 ampères sous 50 volts; après fusion et refroidissement, le sulfure cristallise.

Dans la deuxième expérience, M. Mourlot a fait agir la température élevée du four électrique sur un mélange de charbon et de sulfate alcalino-terreux. En limitant la durée de la chauffe à quatre minutes, le four étant alimenté par un arc de 1.000 ampères sous 60 volts, on évite la production du carbure; il est nécessaire pour arriver à ce résultat que la masse sur laquelle on opère soit assez grande. Dans ces conditions, on évite la présence du carbure, même en très petite quantité et l'on obtient des cristaux dont la composition est celle du protosulfure.

Les cristaux des sulfures de baryum, de calcium et de strontium appartiennent au système cubique. A la température du rouge, l'oxygène les transforme complètement en sulfates. Le fluor les attaque à froid avec incandescence : il y a production d'un fluorure de soufre et d'un fluorure métallique; les corps oxydants, tels que le chlorate de potassium, l'oxyde puce de plomb réagissent sur eux avec une vive incandescence.

Parmi les réducteurs, il convient de signaler l'action du carbone qui a été étudié dans le four électrique à tube; après dix minutes de chauffe (courant de 900 ampères et 50 volts), on obtient un carbure ne renfermant qu'une très faible quantité de soufre.

Ces expériences très intéressantes de M. Mourlot sur les sulfures alcalino-terreux ont été continuées sur quelques autres sulfures métalliques, dont nous allons dire quelques mots.

Dans ses essais sur les *sulfures de cuivre*, il a utilisé successivement le sous-sulfure Cu^2S obtenu par combinaison directe et le sulfure CuS précipité et séché avec soin dans le vide; ce dernier, soumis à l'action d'un courant de 900 ampères sous 45 volts pendant cinq minutes, a donné un culot fondu de sous-sulfure Cu^2S. Soumis à la température du four électrique pendant dix minutes, ce sous-sulfure produit un

culot présentant deux couches bien distinctes : l'une de cuivre pur, sans carbone, l'autre de Cu^2S[1]. Une autre expérience, faite avec le sulfate de cuivre, a ramené celui-ci à l'état de cuivre pur.

Le *sulfure de bismuth*, précipité et séché, a été soumis à l'action d'un courant de 300 ampères sous 50 volts, pendant un quart d'heure environ ; il a fourni un culot qui, analysé, a donné les chiffres suivants : Bi = 97, S = 2,83 ; dans une autre expérience semblable, le soufre a complètement disparu.

Le *sulfure d'argent* Ag^2S a été chauffé pendant six minutes au moyen d'un courant de 300 ampères sous 50 volts, dans le four à tube. On a obtenu au fond du tube une masse métallique blanchâtre renfermant 99,6 0/0 d'argent et quelques centièmes de soufre ; cette masse, soumise pendant cinq minutes à l'action d'un courant de 900 ampères sous 50 volts, s'est en grande partie volatilisée, et les quelques globules restants renfermaient encore des traces de soufre ; la désulfuration complète du sulfure d'argent sous l'action seule de la chaleur est donc très difficile à obtenir.

Le *sulfure d'étain* employé était le protosulfure obtenu par précipitation directe ou provenant de la réduction du bisulfure. M. Mourlot a fait deux séries d'expériences :

1° Dans le four petit modèle alimenté par un courant de 45 ampères sous 35 volts, le protosulfure d'étain prend un aspect nettement cristallin ; mais il est nécessaire que la durée de la chauffe ne soit pas inférieure à cinq minutes ;

2° Dans le four grand modèle alimenté par un courant de 900 ampères sous 50 volts, l'expérience a été faite en tube ; d'abondantes vapeurs se sont dégagées pendant l'expérience, qui dura quelques minutes. Le tube refroidi présente l'aspect suivant : dans le fond, on aperçoit un culot d'aspect métallique, à structure cristalline, et sur ses parois de petits globules incrustés dans le charbon qu'il est facile de détacher.

Le *sulfure de nickel* anhydre NiS, obtenu par combinaison

1. *Comptes Rendus* (5 avril 1898).

directe du soufre et du métal, a été chauffé pendant une demi-heure dans le four petit modèle ; il a donné le sous-sulfure Ni^2S. M. Mourlot a pu également obtenir ce sous-sulfure en réduisant le sulfate anhydre par le charbon sous l'action d'un courant de 35 ampères et 35 volts; en faisant varier la durée de la chauffe entre dix et quarante-cinq minutes, il a obtenu toujours Ni^2S. Non cristallisé, ce composé est jaune bronzé Soumis à l'action d'un courant de 900 ampères sous 60 volts pendant cinq minutes, la fonte obtenue renferme 90,01 0/0 de nickel, 4,23 0/0 de soufre, 5,50 0/0 de carbone total et 5,38 0/0 de graphite. Afin d'obtenir la désulfuration complète, cette première fonte a été soumise pendant dix minutes à l'action du même courant. La fonte résultante renfermait 93,80 0/0 de nickel, 5,95 0/0 de carbone total, 5 0/0 de graphite et des traces de soufre.

Le *protosulfure de cobalt* CoS a été obtenu en réduisant par le charbon, dans le four petit modèle, le sulfate anhydre de cobalt; la durée de la chauffe variant de dix à vingt-cinq minutes, on obtient toujours CoS. En traitant ce protosulfure dans les mêmes conditions que Ni^2S, la fonte finalement obtenue présente la composition suivante : cobalt, 95,10 0/0; soufre 0,013 0/0; carbone total, 4,70 0/0; graphite, 4,60 0/0.

M. Mourlot résume comme suit les expériences précédentes effectuées au four électrique :

1° On peut complètement désulfurer les sulfures de bismuth, de cuivre, la désulfuration du cuivre étant toutefois beaucoup plus difficile à obtenir que celle du bismuth;

2° Le sulfure d'argent, soumis aux plus hautes températures, donne un produit volatil renfermant encore des traces de soufre;

3° Le cobalt et le nickel donnent naissance à des sulfures relativement stables CoS et Ni^2S, lesquelles produisent des fontes renfermant encore des traces de soufre, malgré la haute température à laquelle ces corps ont été portés;

4° Le sulfure d'étain subit une volatilisation partielle et fournit un culot à texture cristalline de protosulfure; on a ainsi avec les sulfures de zinc, de cadmium, d'aluminium, un

exemple de sulfures stables à une très haute température.

Ce même chimiste a récemment étudié l'action de la température élevée du four électrique sur les sulfures de plomb, d'antimoine, de zinc, de cadmium et d'aluminium.

Le *sulfure de plomb* avait déjà été reproduit cristallisé sous sa forme naturelle (galène, PbS) par Becquerel, Fremy, de Sénarmont, Durocher, Schlagdenhauffen, Sidot. M. Mourlot a chauffé à des températures différentes le sulfure de plomb amorphe. Dans une première expérience, il l'a chauffé pendant vingt minutes avec un courant de 50 ampères sous 35 volts ; le creuset renfermait une masse fondue dont la surface était hérissée de cristaux très nets et très brillants ; ces cristaux, également très nombreux sur les parois du creuset, indiquaient par là un phénomène de volatilisation : ils possèdent les mêmes propriétés que la galène. Dans une autre expérience, la chauffe a été de trois quarts d'heure environ : on a alors obtenu dans le creuset un culot formé de deux couches superposées : l'une formée de plomb pur (couche inférieure), l'autre formée de sulfure de plomb (couche supérieure). En soumettant la galène à l'action d'un arc de 300 ampères et 60 volts, on obtient sa désulfuration complète.

Le *sulfure d'antimoine*, que l'on obtient facilement cristallisé par une simple fusion, a été soumis à l'action d'un arc de 50 ampères et 35 volts ; il a donné un culot formé de deux couches comme le sulfure de plomb : une couche supérieure formée de stibine (Sb^2S^3), et une couche inférieure, formée d'antimoine pur. En utilisant un courant de 300 ampères et 60 volts, la désulfuration se fait complètement : on obtient de l'antimoine pur.

Le *sulfure de zinc* cristallisé a été reproduit par M. Hautefeuille. En chauffant ce composé, à l'état amorphe, dans le tube en charbon du four électrique, à l'aide d'un courant de 300 ampères et 60 volts et pendant quelques minutes, ce sulfure se volatilise, et il y a formation de cristaux hexagonaux possédant une densité de 3,98.

Le *sulfure de cadmium*, qui avait déjà été obtenu cristallisé par

H. Sainte-Claire Deville et M. Troost, puis par M. Hautefeuille, a été étudié également par M. Mourlot dans les mêmes conditions que le sulfure de zinc ; il fournit au four électrique des cristaux identiques à la *greenockite*.

Le *sulfure d'aluminium* Al^2S^3, préparé déjà par de nombreux expérimentateurs, tels que Fremy, Sabatier, Knapp et Ebel, Vincent, Stein, Reichel, a été reproduit par M. Mourlot, qui a utilisé la réaction indiquée par Tissier en 1861, consistant à réduire certains sulfures métalliques par l'aluminium. Ainsi, en chauffant le sulfure d'antimoine (stibine) au four électrique avec de l'aluminium, la stibine étant en excès, l'antimoine se volatilise, et le résidu est constitué par un sulfure d'aluminium presque pur et fondu. En chauffant cette masse avec un arc de 300 ampères et 50 volts, celle-ci fond, mais sans réduction ni volatilisation, et l'on obtient des cristaux ayant toutes les propriétés de la stibine.

On peut donc conclure de ces expériences que les sulfures de plomb et d'antimoine se décomposent à la température de l'arc en donnant le métal pur, tandis que les sulfures de zinc, de cadmium et d'aluminium sont d'une parfaite stabilité.

Four électrique Poulenc et Meslans. — Ce four est destiné à des manipulations rapides et permet de changer facilement de creuset lorsqu'on désire faire une suite de recherches ; dans le but de pouvoir suivre commodément la marche des opérations, il se compose de deux parties réunies par une charnière ; la partie inférieure renferme le creuset-électrode, tandis que la partie supérieure supportant l'électrode proprement dite peut être rabattue sur un support, et de cette manière le creuset est découvert. En ramenant le corps du four dans sa position première, on ferme l'appareil en même temps qu'on établit le passage du courant.

La figure 68 représente ce four ouvert, la figure 69 le représente fermé, c'est-à-dire en fonctionnement, et la figure 70 en est une coupe verticale. La partie inférieure du four est directement fixée sur quatre pieds portant le support N

destiné à recevoir la partie supérieure E, quand on la fait basculer autour des charnières P. Le courant arrive à l'armature C isolée de l'enveloppe A au moyen d'une substance ignifuge, telle que l'amiante; une boîte métallique termine l'armature à l'intérieur du four; cette boîte reçoit le creuset en charbon et sert en même temps à conduire le courant

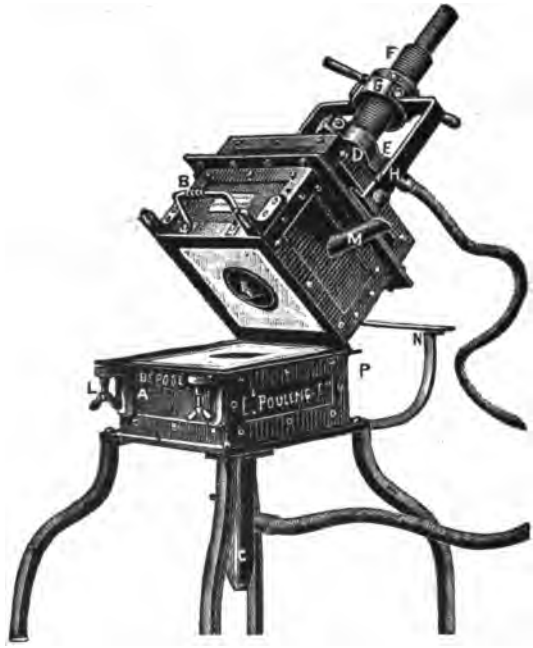


Fig. 68. — Four Poulenc et Meslans, ouvert.

à celui-ci et à le soutenir pour l'empêcher de se fendre; une partie mobile assure le contact par serrage. Un bloc de charbon de 150 × 150 × 90 millimètres peut servir de creuset ou de porte-creuset pour un creuset cylindrique de charbon de 83 millimètres de diamètre extérieur et de 40 millimètres de hauteur. Le bloc de charbon est lui-même placé dans une garniture en pierre réfractaire.

La partie supérieure du four E est maintenue sur la partie inférieure A par des charnières P d'une part et par des écrous

de serrage mobile L, d'autre part ; un joint d'amiante existe entre les deux parties. La partie E renferme un bloc réfractaire percé d'une ouverture cylindrique verticale ayant un diamètre de 90 millimètres, garnie elle-même d'un cylindre de charbon

Fig. 69. — Four Poulenc et Meslans, fermé.

qui la protège de l'action de l'arc. Dans cet espace descend l'électrode D à laquelle le courant est amené par la mâchoire E. Cette électrode est fixée dans un cylindre fileté F traversant un écrou engagé dans la monture de l'étrier H, dans laquelle il peut tourner, faisant de cette manière monter ou descendre à

volonté l'électrode dans le four. Le mouvement est, du reste, très régulier et permet un réglage facile du courant ; cette

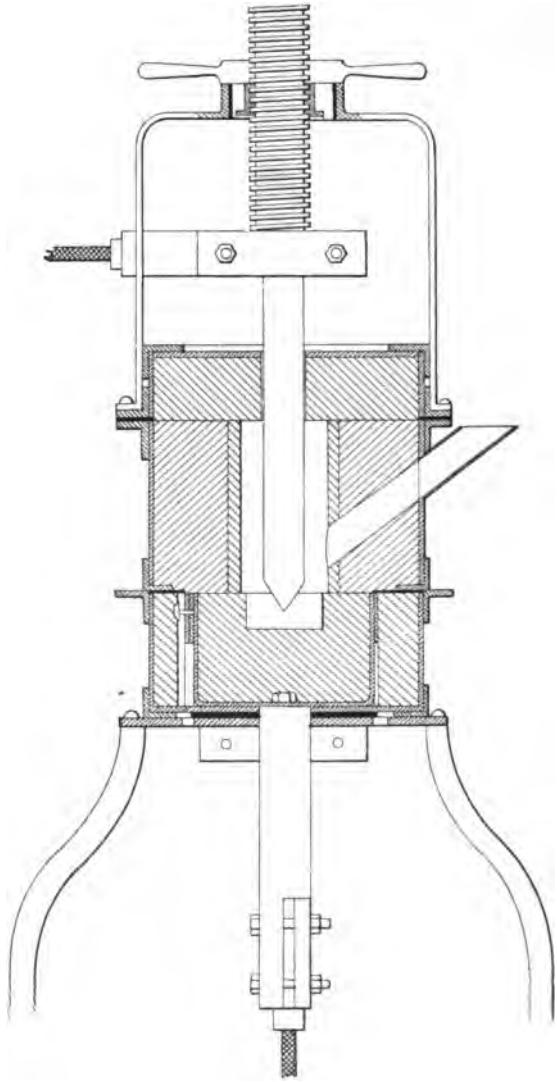


Fig. 70. — Four Poulenc et Meslans (coupe verticale).

électrode a 4 centimètres de diamètre. L'étrier est lui-même isolé de la masse métallique du four et de la monture de

écrou, afin d'éviter tout court-circuit pouvant se produire par les enveloppes.

Grâce au joint d'amiante, ce four peut facilement servir de four à distillation : les vapeurs métalliques se rendent dans ce cas par le tube M dans un appareil de condensation. En temps ordinaire, ce tube sert au dégagement des gaz et peut être relié à une cheminée d'appel.

La manœuvre du four est des plus simples : pour introduire la matière dans le creuset, on rabat sur le support la partie supérieure, puis, lorsqu'elle est introduite, on remet le couvercle en place, et l'on serre les écrous L ; l'arc est amorcé en abaissant l'électrode au moyen de la pièce G ; on l'écarte ensuite à la distance voulue ; lorsque, pour une raison quelconque, on désire suivre les réactions qui se passent dans l'appareil, il suffit de relever la partie supérieure, que l'on baisse ensuite. La puissance absorbée par ce four peut aller jusqu'à 15 kilowatts.

Fours Ducretet et Lejeune. — Ces constructeurs ont réalisé dès 1892 un creuset électrique destiné aux recherches de laboratoire et qui permet d'effectuer facilement des essais électro-métallurgiques. Dans le modèle représenté par la figure 71, le creuset CR est constitué par un bloc de charbon, formant l'une des électrodes [1], et l'autre électrode C'est constituée par une tige mobile également en charbon, portée par une vis creuse V″ et maintenue par une vis de serrage V. L'électrode fixe CR est en communication avec la borne B par l'intermédiaire d'une vis de pression V′ ; l'électrode mobile C est reliée à la borne A par l'intermédiaire de l'armature en fer M′, de la plaque métallique TT et de la vis V″. Pour éviter tout court-circuit entre les deux pôles, la plaque métallique TT est isolée de l'armature métallique M par des plaques d'ébonite. Le creuset et l'électrode mobile sont enfermés dans un bloc R en matière réfractaire, ayant 15 centimètres de hauteur

1. *L'Électricien* du 8 avril 1893 (article de M. Montpellier).

et 13 centimètres de largeur ; ce bloc est supporté par un socle en ardoise S et maintenu par des armatures en fer M et M'. Quatre verrous L, L, L, L servent à maintenir sur chaque face une plaque de mica, qui obture les ouvertures latérales de l'évidement pratiqué dans le bloc de terre réfractaire et permet de voir l'intérieur du creuset alors qu'il est en marche.

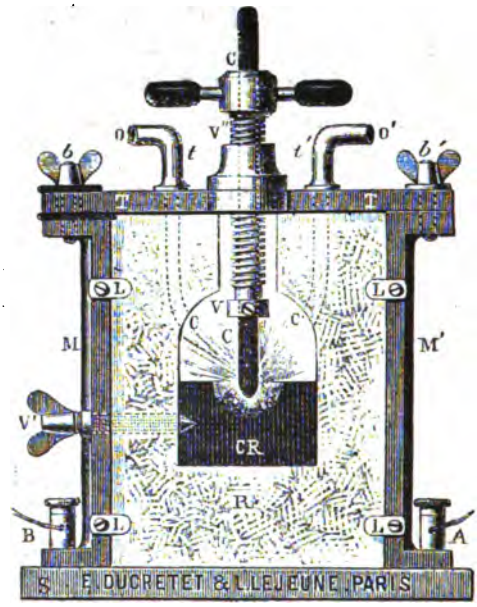


Fig. 71. — Four électrique de laboratoire de Ducretet et Lejeune (premier type).

Il est très facile, en enlevant une des plaques de mica, d'introduire dans le creuset les matières à traiter ou de les retirer lorsque l'opération est terminée ; deux tubulures *o* et *o'* communiquant avec des conduits pratiqués dans le bloc, sont destinées à donner libre passage aux gaz qui peuvent se produire pendant les réactions ; on peut également les utiliser pour faire arriver dans le creuset les gaz nécessaires à l'expérience.

Avec un courant de 25 à 30 ampères et une tension de 60 volts, on peut produire avec ce four un grand nombre de réactions,

et, en particulier, effectuer la fusion et la réduction des composés métalliques. Ce premier modèle présente toutefois un grave inconvénient : si, pour une raison quelconque, le courant vient à être interrompu pendant un certain temps, la matière en fusion se solidifie et il devient par conséquent impossible de ramener l'électrode mobile en contact avec le creuset de charbon ; l'arc ne peut plus alors se produire et l'on est obligé d'arrêter l'expérience.

Pour remédier à ce désavantage, MM. Ducretet et Lejeune ont modifié leur appareil et imaginé un nouveau four (*fig.* 72) possédant un creuset CR en matière réfractaire (magnésie ou chaux), disposé de manière à pouvoir être enlevé et remis à volonté à l'intérieur du bloc R de même substance ; les deux électrodes C et C′ sont constituées par des tiges cylindriques en charbon, inclinées à 45° sur l'horizontale et faisant par suite entre elles un angle de 90° ; elles sont fixées respectivement dans des vis creuses V et V′, permettant de les manœuvrer soit pour les mettre en contact, soit pour les écarter et régler ainsi la longueur de l'arc. Une monture MM′ maintient le bloc R, dont les faces antérieure et postérieure sont hermétiquement fermées par des lames de mica avec joints en carton d'amiante ; les verrous L sont destinés à maintenir ces lames que l'on peut du reste enlever à volonté pour observer les réactions intérieures et les soumettre si on le désire à l'analyse spectrale.

On obtient de cette manière en C*h* un espace complètement clos, dans lequel se produisent les réactions à l'abri de l'air ou en présence de gaz choisis ; de même que dans le modèle précédent, deux tubulures *o* et *o′* sont ménagées dans le four et servent au dégagement des gaz produits par la réaction ou à la circulation de ceux que l'on doit employer. Pour soumettre une substance à l'expérience, on l'introduit dans le creuset par l'ouverture B*o* située à la partie supérieure de l'appareil, les bornes A et B étant réunies aux bornes de la source d'énergie électrique. Le tout est supporté par un socle en ardoise et, afin d'éviter les courts-circuits, les boutons des

vis V et V′ ainsi que les tubes qui reçoivent les charbons C et C′ sont garnis de matière isolante, ce qui permet de les tenir à la main sans danger lorsqu'on veut écarter ou rapprocher les charbons.

Avec un courant de 12 ampères sous 35 volts, on peut obtenir avec ce four la fusion de l'alumine, la production de petits

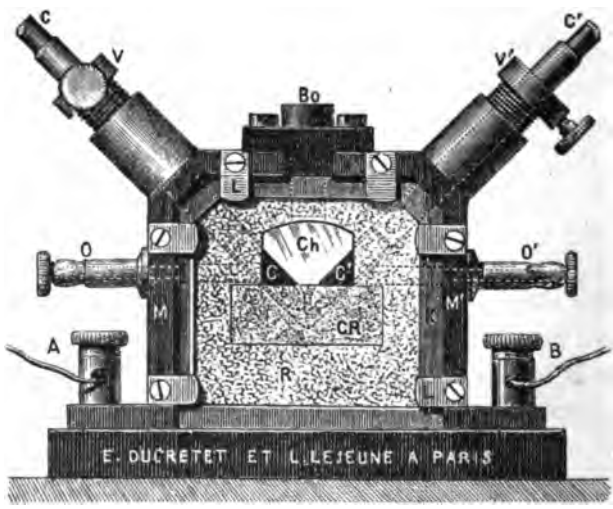


Fig. 72. — Four électrique Ducretet et Lejeune (deuxième type).

rubis et la préparation des bronzes d'aluminium par le procédé de Cowles. Les matières à traiter, après avoir été introduites dans l'appareil par l'ouverture B*o*, traversent l'arc et tombent au fond de la cavité pratiqué dans le creuset CR, échappant ainsi dans une certaine mesure à l'action prolongée de l'arc.

Un autre dispositif a été imaginé par les mêmes constructeurs dans le but de remédier principalement à ce dernier défaut; ce dispositif est une application du phénomène bien connu de la déviation de l'arc voltaïque par un champ magnétique; le procédé consiste à disposer le creuset entre les branches d'un aimant en fer à cheval, pesant environ 2 kilogrammes.

Le creuset (*fig.* 73), qui a la forme d'une coupelle, est en charbon, en plombagine, en chaux, en magnésie, etc. La sole du four, qui est mobile, peut être déplacée par la simple manœuvre de la tige RE; on peut ainsi amener le creuset dans la position que l'on désire obtenir par rapport à l'aimant.

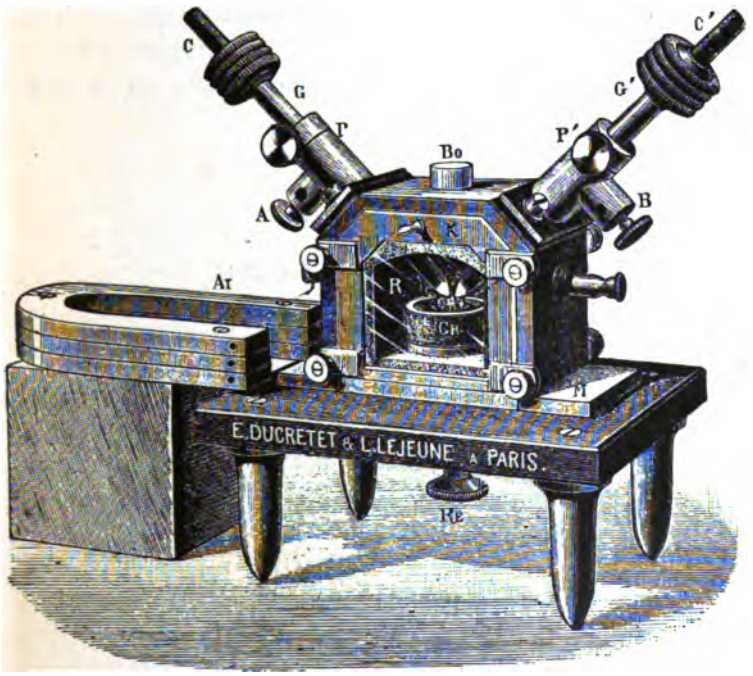


Fig. 73. — Four électrique Ducretet et Lejeune à aimant directeur (troisième type)

L'arc jaillissant entre les deux charbons C et C' est transformé à distance en une sorte de flamme allongée formant un véritable *chalumeau électromagnétique*, par suite de l'action directrice de l'aimant A*i* placé près de l'appareil ; on peut de cette manière diriger l'arc sur la matière placée dans le creuset et l'amener graduellement au maximum de température. Cet appareil peut supporter des intensités de courant de 40 ampères ; avec 12 ampères sous 55 volts, on obtient très facilement la réduction des oxydes et la fusion des métaux les plus réfrac-

taires en quantité plus que suffisante pour en faire l'analyse chimique ou l'examiner au spectroscope ; en résumé, toutes les expériences classiques et les essais de laboratoire exigeant une très haute température peuvent être réalisés avec cet appareil.

Four électrique à réduction et à distillation. — L'appareil représenté par les figures 74 et 75 se compose d'un creuset *a* en charbon, d'un revêtement *b* en argile ou en magné-

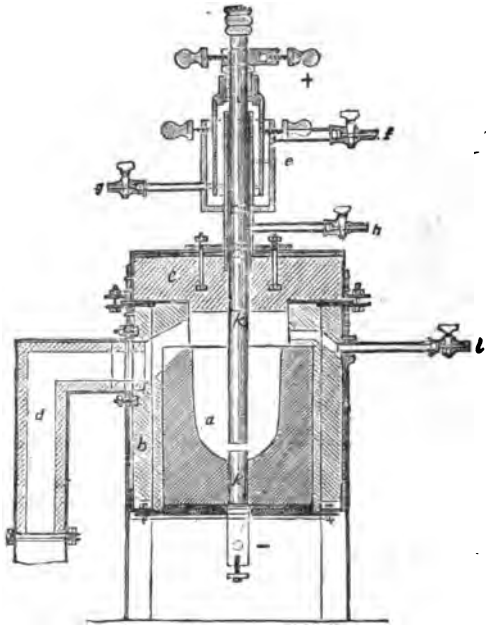


Fig. 74. — Four à réduction et à distillation (coupe verticale).

sie et d'un couvercle *c* en graphite entouré par une tôle épaisse de fer ; *d* est le tuyau d'écoulement du métal fondu, *e* le trop-plein d'eau, *f* la conduite de vidange de l'eau froide, *g* la conduite d'arrivée de l'eau froide, *h* et *l* les tuyaux de gaz, K + et K — les crayons de charbon ; le four est établi de façon à pouvoir fonctionner avec des courants de 100 à 150 ampères.

Lorsqu'on désire effectuer la réduction ou la distillation d'un métal, on place celui-ci dans le creuset *a* ou dans un creuset en charbon plus petit, qui peut être fixé dans le premier et assujetti au moyen de poussière de graphite, de manière à obtenir un bon contact électrique. On recouvre ensuite le creuset de son couvercle *c*, que l'on visse sur le four après avoir

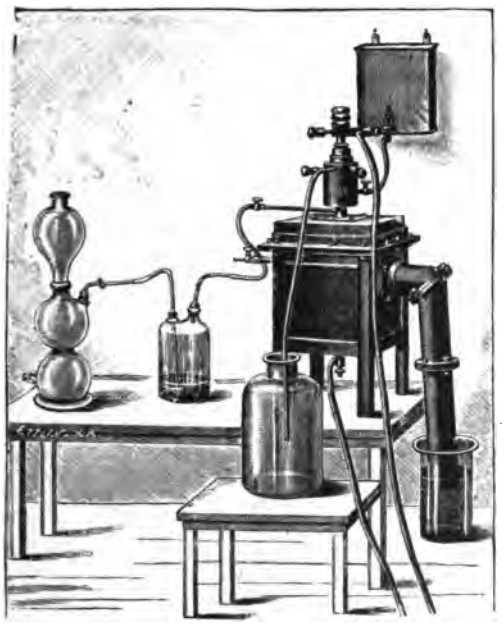


Fig. 75. — Four à réduction et à distillation (dispositif d'expérience).

intercalé un cadre en carton d'amiante entre le four et le couvercle pour rendre le joint bien étanche. Le charbon K formant électrode est isolé du trop-plein.

Avant de mettre le four en service, on doit relier, au moyen d'un tube de caoutchouc, un réservoir d'eau placé un peu au-dessus du four avec le tuyau d'amenée de l'eau froide *g* ; cette eau monte dans le trop-plein *e* jusqu'au tuyau de vidange *f*, et s'écoule par celui-ci. Le trop-plein *e* permet d'opérer le déplacement du crayon K; les vis munies de poignées en bois servent à maintenir la partie supérieure du trop-plein dans

lequel est fixé le crayon K. Par les tuyaux *h* et *l*, on peut faire circuler un courant de gaz dans le four.

Four électrique pour petit laboratoire. — On peut facilement construire, à peu de frais, un four électrique qui se prête très bien aux travaux à effectuer dans de petits labora-

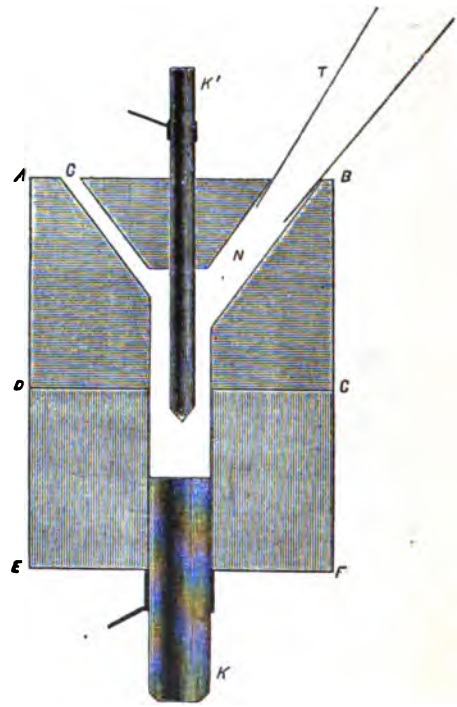


Fig. 76. — Four électrique pour petit laboratoire.

toires, ainsi qu'aux démonstrations de cours. On se procure d'abord[1] quelques gros fragments de chaux, autant que possible sans fissures et, dans ces morceaux, on découpe au moyen d'une scie, deux blocs parallélipipédiques, ce qui est du reste très facile à obtenir ; la base des deux prismes doit être un carré de 15 à 20 centimètres de côté ; la hauteur de l'un est de 12 centimètres et celle de l'autre de 14 centimètres

1. L'*Électricien*, 10 avril 1897.

environ. Au centre du bloc inférieur CDEF (*fig.* 76), on perce un trou de 4 centimètres de diamètre environ dont les dimensions exactes sont déterminées par le charbon *k* qu'on a à sa disposition. On introduit celui-ci par le bas et on le fixe à mi-hauteur du bloc, de sorte que la partie supérieure du creux présente une capacité d'environ 75 centimètres cubes.

Le bloc supérieur ABCD sert de couvercle. Il a pour but d'empêcher autant que possible, l'introduction de l'air atmosphérique dans le four, et c'est lui qui est destiné à recevoir le second charbon. A cet effet, on le perce par le bas d'un trou central de 4 centimètres de diamètre et de 8 centimètres de profondeur ; à la partie supérieure, on perce également le bloc pour laisser passer le deuxième charbon de 15 centimètres environ de diamètre. En outre, on perce, ainsi que le montre la figure, deux trous obliques : le trou N de 2 à 3 centimètres de diamètre et le trou G de 1 centimètre de diamètre environ. Dans le premier on introduit l'entonnoir T, par lequel se verseront les matières à réduire. Les surfaces de séparation DC doivent être bien polies, ce qui s'obtient facilement à l'aide d'un morceau de grès.

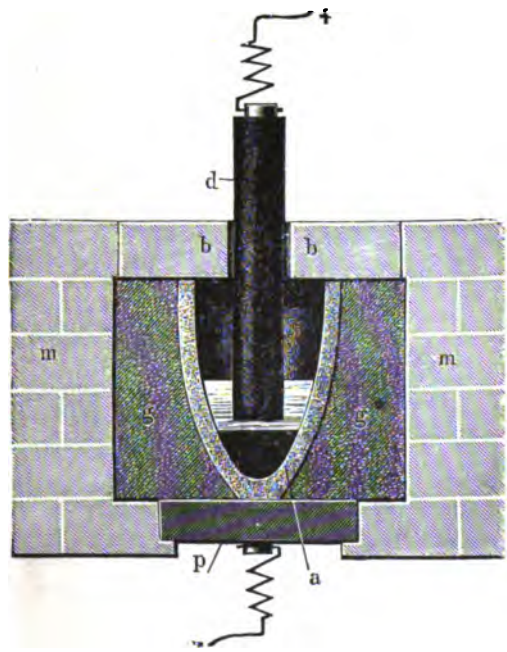


Fig. 77. — Four Héroult pour expériences.

Pour empêcher les blocs de se fissurer à des températures élevées, on protège leurs arêtes verticales par de la tôle de

fer recourbée et par deux fils de fer, au moyen desquels on entoure chacun des deux blocs.

MM. Küster et Dolezalck, du laboratoire de l'Université de Goettingen, qui ont décrit cet appareil dans la *Zeitschrift für Elektrochemie*, se sont servis d'une batterie d'accumulateurs de 36 éléments montés en série, pouvant débiter 180 ampères-heure; la distance des charbons était réglée de telle façon que, par une tension de 50 volts, on puisse obtenir une intensité constante de 60 ampères; d'après ces auteurs, on peut préparer avec cet appareil simple un grand nombre de corps, parmi lesquels ils citent le carbure de calcium et le carbure de silicium (carborundum).

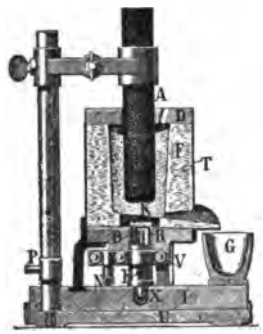


Fig. 78. — Four Borchers.

Four Héroult pour expériences. — M. Héroult a construit un four destiné aux recherches de laboratoire, et qui se compose principalement (*fig.* 77) d'un creuset *a* disposé sur une plaque *p* conductrice de l'électricité. Une maçonnerie réfractaire *m* entoure le creuset extérieurement, mais en est séparée par une épaisseur de poudre de charbon de bois *g*. Le couvercle *b* est percé d'un trou central destiné au passage de l'anode en charbon *d*. La cathode est constituée par le creuset lui-même. Ce four a servi à son inventeur pour préparer les alliages d'aluminium et principalement les bronzes d'aluminium.

Four Borchers. — Le professeur W. Borchers s'est servi, dans ses recherches sur l'électrolyse des sels d'aluminium par fusion d'un creuset électrique en fer recouvert intérieurement d'une épaisse couche d'alumine F. Le fond du creuset est en briques réfractaires B, et porte une plaque d'acier K fonctionnant comme cathode et dans laquelle est vissé un tube de cuivre R, dans lequel circule continuellement de l'eau

froide (*fig.* 78). Un gros cylindre A en charbon très conducteur constitue l'anode, et un trou de coulée placé à la partie inférieure sert à l'évacuation du métal.

Four Steinmetz. — Ce four, qui est tout récent, est fondé sur le principe que possèdent certaines substances réfractaires de diminuer de résistance électrique lorsqu'elles sont soumises à une température assez élevée. Il se compose essentiellement d'un bloc constitué par une de ces matières, appelées « pyroélectrolytiques », dans lequel on a ménagé une cavité elliptique ; les électrodes (*fig.* 78 *bis*) sont en charbon, et le courant leur arrive par les conducteurs 5 et 6 reliés au circuit secondaire 7 d'un transformateur-élévateur ; au moyen d'un dispositif très simple, on peut faire varier très facilement et dans de grandes limites la f. é. m. du courant. La caractéristique principale du four consiste dans l'emploi d'un filament 10 de charbon allant de l'électrode 3 à l'électrode 4 et placé dans la rainure 11 de la cavité. Au moment de la mise en marche, ce filament s'échauffe et rend conducteur le pyroélectrolyte, qui devient conducteur et permet au courant de traverser la matière à chauffer. Le principal avantage du four Steinmetz est que l'on obtient une masse fondue absolument pure et exempte de bulles d'air. Cet appareil convient donc très bien aux recherches de laboratoire et aux essais de fabrication des minéraux précieux, tels que l'alumine, le corindon et le rubis.

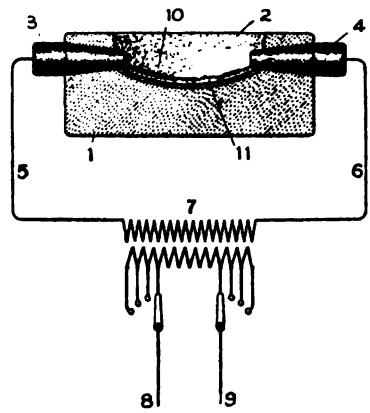


Fig. 78 *bis*. — Four Steinmetz.

CHAPITRE V

LE CARBONE ET SES VARIÉTÉS REPRODUCTION ARTIFICIELLE DU CARBONE ET DU GRAPHITE DANS LE FOUR ÉLECTRIQUE

Reproduction artificielle du diamant. — Travaux de M. Moissan. — Influence de la pression. — Pouvoir dissolvant de la fonte de fer. — Diamants noirs et diamants transparents. — Influence de la vitesse de refroidissement. — Résultat des expériences de M. Moissan. — Préparation du graphite au four électrique. — Oxydes graphitiques. — Cristallisation du carbone sous l'action de dissolvants métalliques. — Graphites foisonnants. — Fours électriques Girard et Street pour la transformation du carbone en graphite. — Charbons électro-graphitiques. — Four Acheson. — Vaporisation du carbone. — Condensation de la vapeur de carbone.

Reproduction artificielle du diamant. — Travaux de M. Moissan. — Influence de la pression. — Ce n'est que depuis un siècle seulement que l'on connaît la nature du diamant, et c'est Lavoisier qui compara le premier ses propriétés à celles du charbon, mais sans cependant admettre que ces deux corps avaient la même composition chimique : C'est à Davy que revient l'honneur d'avoir montré que le gaz carbonique est le seul produit formé par sa combustion et que par suite, le diamant n'est autre chose que du carbone pur. Bien que les idées que l'on possède aujourd'hui sur le mode de formation de ce précieux minéral soient loin de concorder, de nombreux essais ont été faits cependant pour le reproduire. Aussi, avant de parler des expériences de M. Moissan qui, seules, ont abouti à la solution de ce problème, il

convient de dire quelques mots des recherches qui les ont précédées.

Les premiers travaux qui ont été entrepris à ce sujet sont dus à Cagniard de la Tour et à Gannal, qui décomposèrent le sulfure de carbone, CS^2, et obtinrent quelques cristaux à éclat très vif, possédant la forme dodécaédrique. Après eux, M. Despretz fit également quelques essais qui ont porté certains savants à considérer les poussières obtenues comme de la poudre de diamant.

Plus récemment, un physicien anglais, M. Hannay, a indiqué la formation de cristaux transparents, présentant les caractères du diamant, lorsqu'on chauffe dans un tube de fer, sous une très forte pression, un mélange de lithium, de noir de fumée, d'essence de paraffine et d'huile d'os[1]; ce savant attribue aux substances azotées de ce dernier composé un rôle prépondérant dans la formation du carbone cristallisé; un autre savant anglais, M. Marsden, a annoncé presqu'en même temps la formation de quelques cristaux noirs à arêtes courbes, lorsqu'on chauffe vers 1.500° de l'argent en présence de charbon de sucre ; il n'attribue dans cette expérience aucun rôle à la pression : l'analyse des cristaux obtenus n'a pas été donnée par ce savant.

Il y a une dizaine d'années, MM. Friedel et Berthelot ont fait des travaux dans le même sens. Après avoir constaté la présence du diamant dans le fer météorique de Cañon Diablo, dans des conditions telles que le précieux minéral avait pu se former sur place, M. Friedel chercha à reproduire celui-ci en se servant des substances mêmes qui l'accompagnaient dans la météorite; ces substances étaient le fer, le soufre, le nickel et le phosphore; ce sont surtout le fer et le soufre qui, d'après ce savant, ont joué dans la formation du diamant le principal rôle et d'autant plus que le carbone accompagne dans le fer météorique des nodules de *troïlite* (sulfure de fer), dans lesquels il est comme localisé. M. Friedel ayant pensé que le

1. J.-B. Hannay, *Proceedings of the Royal Society* (19 février 1880, vol. XXX, p. 188).

diamant avait dû se former à des températures relativement peu élevées, a dirigé ses essais dans ce sens. Il a d'abord fait réagir le sulfure de carbone sur le fer sous pression, en enfermant du sulfure de carbone dans un petit bloc d'acier contenant une cavité pouvant être hermétiquement et solidement fermée; il fit alors chauffer le tout, puis scier le bloc d'acier par le milieu : le sulfure de carbone fut décomposé, mais il n'a pu obtenir de cette manière que du carbone amorphe.

Dans un autre essai, il fit réagir le soufre sur des copeaux de fonte contenant une forte proportion de carbone, à une température de 400° à 500°; après avoir dissous le protosulfure de fer formé et traité le carbone restant par un mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium, il a obtenu, comme résidu, une minime quantité d'une poudre noire, capable de rayer le corindon; ce caractère, qui rend probable la production du diamant, n'est pas suffisant, et les travaux de ce savant n'ont pas eu de résultat.

M. Berthelot commença des recherches sur la même question en essayant de dissoudre le carbone dans le phosphure de fer obtenu en réduisant le phosphate de fer par le noir de fumée. Ce phosphure fondu, qui peut être obtenu en quantités considérables, contient du carbone dans un état particulier, lequel peut être isolé en employant successivement de l'eau régale, de l'acide fluorhydrique, du chlorate de potassium mélangé d'acide nitrique bouillant, enfin du bisulfate de potasse fondu, au rouge sombre. Le carbone ainsi obtenu a été essayé, quant à sa dureté, avec le corindon; mais comme il n'a pas fourni de résultats décisifs, M. Berthelot n'a pas poursuivi ses travaux.

Tel était l'état de la question au moment où M. Moissan commença ses recherches. On sait que les différentes variétés de carbone peuvent se rattacher à trois types principaux : le *carbone amorphe* (noir de fumée, charbon de cornue), le *graphite* et enfin le *diamant* qui est du carbone pur et cristallisé. Ayant étudié les propriétés et les conditions de formation de ces différentes variétés, M. Moissan s'attacha surtout à la pré-

paration des carbones de grande densité; il débuta par une étude de la composition des cendres du diamant, du boort et du carbonado[1] ainsi que des propriétés du carbone cristallisé. Pour isoler le diamant, il employa successivement l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique bouillant, l'acide fluorhydrique et le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium. La densité se reconnaissait très facilement au moyen de l'iodure de méthylène (D = 3,4) et du bromoforme (D = 2,9); quant à la dureté, elle était indiquée en rayant un rubis à surface parfaitement polie; un examen à la loupe permettait de voir les stries formées; il convient cependant de dire que ces deux caractères appartiennent aussi à quelques siliciures et carbures métalliques; on n'est donc véritablement fixé que si le corps brûle presque complètement dans le gaz oxygène en fournissant de l'anhydride carbonique.

Pouvoir dissolvant de la fonte de fer. — Ceci étant posé, M. Moissan a fondé ses recherches sur le fait suivant: lorsque l'on sature le fer de carbone à une température pouvant varier entre 1.100° et 3.000°, on obtient, en refroidissant la masse, des résultats qui diffèrent selon la température à laquelle on l'a portée[2] : vers 1.200°, il se produit un mélange de carbone amorphe et de graphite, et, à 3.000°, il ne se fait exclusivement que du graphite en très beaux cristaux. Mais, si l'on fait intervenir une forte pression, les conditions de la cristallisation changent tout à fait ; pour obtenir cette pression, on utilise la propriété qu'ont certains métaux, tels que l'argent, le fer, le bismuth, d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide; on sait en effet que la fonte solide est moins dense que la fonte liquide, et que, comme l'eau, elle se dilate en se solidifiant.

1. On donne le nom de *boort* à une variété de diamant se présentant sous forme d'une substance gris noirâtre d'aspect sphéroïdal : lorsqu'il est très dur et nettement noirâtre, il sert à un grand nombre d'usages industriels, principalement dans les mines : il porte alors le nom de *carbonado* ou *diamant noir*.

2. Moissan, *Sur la préparation du carbone soumis à forte pression.* (*Comptes rendus*, 6 février 1893).

On dissout dans un creuset environ 200 grammes de fer doux, opération qui ne demande au four électrique que quelques minutes, puis dans le bain liquide on introduit rapidement un petit cylindre préparé d'avance (*fig.* 80) et dans lequel on a fortement comprimé du charbon de sucre. On retire aussitôt le creuset du four et on le trempe vivement dans un seau

Fig. 79. — Refroidissement subit de la fonte de fer liquide dans un bain d'eau froide. (Expérience de M. Moissan.)

d'eau au moyen d'une pince en fer (*fig.* 79) ; cette diminution brusque de température détermine la formation rapide d'une couche de fer solide qui presse sur les parties internes ; lorsque cette croûte est au rouge sombre, on retire le creuset de l'eau et on laisse le refroidissement se terminer à l'air. Voici maintenant comment on procède à l'isolement des carbones très denses : le culot métallique est attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, de manière à dissoudre tout le fer, et l'on agit ainsi jusqu'à ce que le liquide ne donne plus la réaction des

sels de ce métal. Il reste alors trois espèces de charbon : du graphite en petite quantité, un charbon de couleur marron et enfin une faible quantité de carbone très dense qu'il faut isoler.

Fig. 80. — Cylindre servant à comprimer du charbon de sucre pour la préparation artificielle du diamant.

Diamants noirs et diamants transparents. — Après différentes attaques par les produits que nous venons d'indiquer, on lave et on sèche le résidu, puis l'on se sert du bromoforme pour séparer quelques fragments microscopiques, plus denses que ce liquide, qui rayent le rubis et brûlent dans l'oxygène à 1.000° environ. Parmi ces fragments, il y en a de noirs et de transparents ; les premiers (*fig.* 81 à 84) ont une apparence chagrinée et ressemblent à certaines variétés de carbonados : leur densité varie de 3 à 3,5, car quelques-uns tombent au fond de l'iodure de méthylène ; certains d'entre eux ont des arêtes courbes. Quant aux fragments transparents, ils ont un aspect gras, possèdent des stries parallèles et des impressions triangulaires ; l'apparence de leurs cendres, une fois qu'ils ont été

Fig. 81, 82, 83, 84. — Diamants noirs fortement grossis, obtenus au four électrique.

brûlés, ressemble à celle de nombreux échantillons de diamants naturels impurs qui ont été consumés. Naturellement le rendement est excessivement faible ; du reste, beaucoup d'essais n'ont pas réussi, soit que le carbone se soit réparti rapidement dans toute la masse métallique, soit que la pression n'ait pas été suffisante.

Avec l'argent, on obtient un rendement un peu plus grand

en carbonado ; à la température de sa fusion, ce métal ne dissout qu'une très faible quantité de charbon ; mais si on l'amène en pleine ébullition dans le four électrique, au contact d'une brasque de charbon de sucre, il dissout une certaine quantité de carbone ; le phénomène est du reste identique à celui qui se passe avec la fonte.

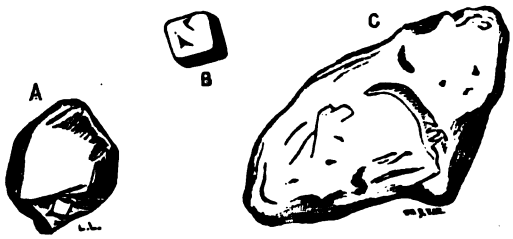


Fig. 85, 86, 87. — Diamants transparents fortement grossis, obtenus au four électrique.

Dans ces deux expériences, soit avec le fer, soit avec l'argent, M. Moissan n'a pu obtenir qu'une très faible quantité de cristaux possédant tous les caractères du diamant, tandis qu'il lui a été facile de reproduire la variété de carbone appelée carbonado ou diamant noir.

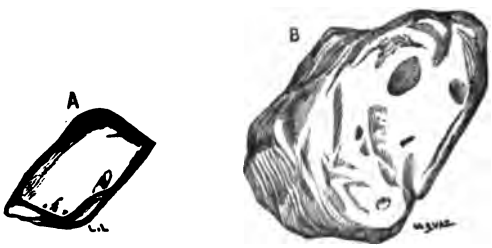


Fig. 88 et 89. — Diamants transparents fortement grossis, obtenus au four électrique.

Ce savant a voulu également reconnaître si le bismuth, chauffé au four électrique, pourrait dissoudre du charbon comme les deux métaux précédents, et donner ensuite par refroidissement brusque une variété de carbone plus dense que le graphite ; mais ces expériences n'ont pu être poursuivies, car aussitôt que l'on plonge dans l'eau le creuset rempli de bismuth fondu, une violente explosion se produit, et toute

la masse est projetée au dehors; cette explosion tient probablement à une brusque décomposition d'un carbure de bismuth par l'eau.

Influence de la vitesse de refroidissement. — Il a semblé à M. Moissan que la vitesse de refroidissement avait une influence capitale sur la formation du carbone cristallisé[1]; quand on refroidit le creuset dans l'eau, la caléfaction empêche tout contact entre la fonte portée au rouge et le liquide. Pour diminuer plus rapidement la température, il a essayé de refroidir la fonte liquide par conductibilité; en versant 200 grammes de fonte saturée de carbone dans une cavité pratiquée au milieu d'une masse de limaille de fer, la fonte s'entoure de fer en fusion et, grâce à la conductibilité de la limaille, le tout se refroidit très rapidement; mais c'est surtout le plomb liquéfié qui réussit le mieux; M. Moissan a pu ainsi obtenir des cristaux très transparents, présentant de nombreuses stries et des impressions cubiques analogues à celles observées parfois dans certains diamants naturels. Un de ces diamants avait $0^{mm},5$ et était d'une parfaite limpidité; un autre possédait des arêtes courbes très nettes. En opérant leur combustion dans l'oxygène, on a obtenu $0^{gr},0496$ d'acide carbonique, avec un poids de matière combustible de $0^{gr},013$; théoriquement, on devrait recueillir $0^{gr},0477$ d'acide carbonique.

Enfin, dans d'autres expériences, M. Moissan s'est servi d'un cylindre de fer de $0^{m},18$ de longueur et de $0^{m},14$ de largeur, muni dans son axe d'une ouverture cylindrique ayant environ 3 centimètres de diamètre et une profondeur de $0^{m},12$; on pouvait faire glisser, à frottement doux dans ce cylindre, un second cylindre plus petit que le premier et de même substance. On avait placé cet appareil dans un baquet contenant de l'eau froide; 400 grammes de fer saturé de carbone ont été fondus au four électrique, puis versés à l'état liquide dans le bloc métallique, que l'on a ensuite fermé rapidement au moyen

1. Moissan, *Comptes Rendus* (12 février 1894).

du cylindre de fer. Le refroidissement est ainsi très brusque; on enlève alors au tour le métal qui forme le bloc, et l'on emploie, pour isoler les diamants produits, les traitements décrits plus haut. Les diamants ainsi obtenus sont bien cristallisés et d'une transparence parfaite.

Résultats des expériences de M. Moissan.— « En résumé, dit M. Moissan, dans les conditions différentes où nous nous sommes placé, nous avons pu obtenir une variété de carbone noir ou transparent dont certains échantillons présentaient une apparence cristalline très nette, qui avait une densité comprise entre 3 et 3,5, qui rayait le rubis, qui résistait à douze attaques du mélange de chlorate de potassium sec et d'acide azotique fumant, enfin qui brûlait dans l'oxygène à une température voisine de 900°, en donnant environ quatre fois son poids d'acide carbonique. Ce sont là des propriétés que possède seul le diamant naturel. »

M. Moissan semble donc avoir réalisé le problème de la production artificielle du diamant noir, et même du diamant transparent et cristallisé : il est à désirer seulement que de nouvelles recherches permettent d'obtenir des cristaux ayant des dimensions plus considérables.

On a modifié les expériences précédentes d'une façon assez pittoresque : un morceau de charbon est placé entre deux électrodes également en charbon, et porté à une haute température par l'arc qui jaillit entre elles; pour soumettre ce corps à une pression considérable, on tire sur lui un coup de canon. Aplati entre le projectile et l'enclume qui présente une petite cavité, le carbone est pulvérisé et, par suite de l'énorme pression produite par l'arrêt du projectile, les particules de charbon se groupent et s'orientent d'une certaine manière; si bien qu'en épuisant la matière par les procédés chimiques ordinaires, on obtient des particules cristallines ayant les propriétés du diamant, mais avec des dimensions microscopiques.

Expériences récentes de M. Moissan. — Préparation du diamant au moyen du soufre et du silicium. — M. Moissan a pu tout dernièrement, à la suite de nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo, reprendre quelques-unes de ses expériences sur la reproduction artificielle du diamant au four électrique, et il a obtenu toujours les mêmes résultats, c'est-à-dire que les cristaux qu'il a préparés possédaient des impressions carrées (*fig.* 92) ou avaient l'aspect de gouttes (*fig.* 91 et 93) et d'octaèdres à faces courbes (*fig.* 90). Ces cristaux, qui sont doués d'une transparence parfaite, possèdent une densité voisine de 3,5, rayent le rubis et brûlent dans l'oxygène sans laisser de cendres et en donnant de l'acide carbonique[1]. Il se trouve quelques cristaux qui éclatent peu de temps après leur préparation, comme cela se produit avec certains diamants du Cap, lorsqu'on vient de les extraire de la terre bleue.

Les expériences de M. Moissan ont été répétées par Sir William Crookes, qui a obtenu également des cristaux noirs et d'autres transparents. Les dernières recherches de M. Moissan sont surtout intéressantes, car elles ont été faites dans des conditions nouvelles et basées sur cette observation que, dans l'étude du bloc de 183 kilogrammes de fer de Cañon Diablo, ce savant a remarqué que les diamants se rencontraient dans les fissures de la météorite au milieu même de la masse métallique ; en outre, ces fissures communiquent par des cassures assez étroites avec les noyaux de troïlite (sulfure de fer) dont nous avons déjà parlé. Il semblait donc naturel d'admettre que le *soufre* avait pu contribuer au déplacement du carbone dans le carbure de fer. De plus, M. Moissan a démontré que cette même météorite contenait également du *silicium* sous forme de *siliciure de carbone*, et l'on savait déjà qu'elle renfermait aussi du *phosphore*. Ces différents métalloïdes ont dû avoir une action prédominante dans la séparation et dans la cristallisation du carbone.

1. Moissan, *Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant* (*Comptes Rendus*, 30 janvier 1905).

Expériences effectuées avec le soufre. — M. Moissan a alors opéré de la façon suivante : il a pris environ 150 grammes de fer de Suède coupés en petits morceaux et les a fondus au four électrique en présence de charbon de sucre. Après deux ou trois minutes d'expérience, au moyen d'un courant de 400 ampères sous 120 volts, le fer s'est saturé de carbone, à l'état fondu. Le creuset contenant la masse métallique liquide est alors retiré du four et l'on y ajoute un fragment solide de *monosulfure de fer*, pesant environ 4 grammes ; celui-ci fond aussitôt en se mélangeant au bain liquide et le métal boursoufle, tandis que des gaz se dégagent en assez grande abondance. Lorsque le culot est suffisamment refroidi, on lui fait subir une série de réactions destinées à isoler les diamants produits ; mais on s'aperçoit facilement que, dans ces conditions, l'expérience ne fournit justement pas de diamants.

Au contraire, si l'on refroidit brusquement le creuset rempli de fonte liquide et additionnée de sulfure de fer dans une masse d'eau froide, le carbone se dépose dans la partie centrale encore liquide et prend la forme *diamant*. Les diamants que l'on obtient par cette addition de sulfure de fer présentent le même aspect que ceux qui ont déjà été préparés par M. Moissan. Ils ont la forme de gouttes possédant parfois des pointements octaédriques ou de lames superposées en octaèdres caractéristiques à faces courbes. Quelques-uns de ces cristaux contiennent des *crapauds*, et un grand nombre présentent des impressions carrées et des stries parallèles qui se rencontrent souvent sur les diamants naturels.

Le caractère principal de l'expérience effectuée avec addition de sulfure de fer, c'est d'augmenter le rendement, qui, bien que faible, est cependant très supérieur à celui qui avait été obtenu jusqu'ici. Un seul culot peut fournir une dizaine de petits diamants, dont une bonne moitié peut être séparée à l'œil nu au moyen d'une petite pointe d'acier.

Expériences effectuées avec le silicium. — M. Moissan a poursuivi ses expériences en additionnant la fonte saturée de

carbone au four électrique, soit de *siliciure de fer*, soit de *silicium* fondu, avant de refroidir le métal dans l'eau. Le siliciure de carbone qui se produit dans cette préparation est toujours bleu ou vert, de sorte qu'il est impossible de le confondre avec les petits fragments de diamant noir ou transparent, si on l'examine au microscope ; de plus sa densité n'est que de 3,12, tandis que celle du diamant est voisine de 3,5.

Les diamants qui ont été préparés avec le silicium renferment de nombreux cristaux à crapauds et des diamants noirs; les extrémités de certains d'entre eux sont terminées par des chapelets de cubes échelonnés. Un seul culot peut donner naissance à 10 ou 15 petits diamants microscopiques. Les plus gros ont une longueur de $0^{mm},75$; l'octaèdre, représenté par la figure 90 a $0^{mm},2$; plusieurs gouttes ont de $0^{mm},1$ à $0^{mm},4$. Deux séries d'expériences effectuées avec du *phosphure de fer* n'ont pas donné de diamants.

« Les nouvelles expériences que nous publions aujourd'hui, à la suite de notre étude de la météorite de Cañon Diablo, dit M. Moissan, viennent donc corroborer nos précédentes recherches. Nous pouvons toujours regarder le diamant comme la variété de carbone qui a été liquéfiée sous une forte pression, tandis que nous avons démontré, depuis longtemps, qu'à la pression ordinaire, tous les échantillons de carbone soumis à l'action d'une très haute température se vaporisaient, sans passer par l'état liquide, et fournissaient tous la même variété de carbone : le *graphite*. »

Préparation du graphite au four électrique. — Oxydes graphitiques. — M. Moissan a reproduit diverses variétés de graphite au four électrique, soit en faisant agir uniquement une forte chaleur sur le carbone, soit par cristallisation dans un dissolvant métallique. Rappelons, à ce propos, que M. Berthelot a montré que ce qui caractérise les graphites, c'est leur transformation rapide en *oxydes graphitiques*, sous l'action de certains mélanges oxydants, comme le chlorate de potassium et l'acide azotique ; la couleur de ces oxydes peut être verte,

marron, jaune, et leurs propriétés sont des plus intéressantes.

Le graphite étant à une très haute température et sous pression la forme la plus stable du carbone, toutes les variétés de celui-ci peuvent assez facilement se transformer en graphite au moyen de l'arc voltaïque. Le diamant, chauffé dans l'arc, se transforme en graphite en affectant une forme cristalline irrégulière : les cristaux sont enchevêtrés, d'un noir brillant et, après trois attaques par l'acide azotique et le chlorate de potassium, il se produit un oxyde graphitique de couleur jaune ; ce

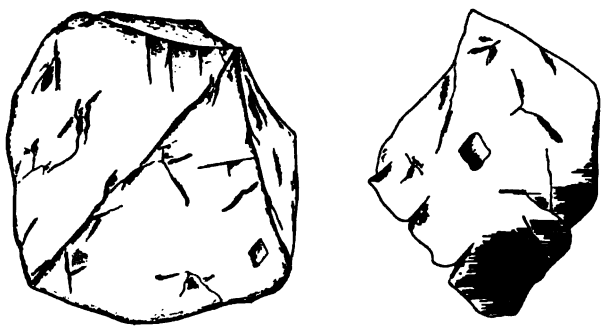


Fig. 90 et 91. — Diamants en forme d'octaèdre à faces courbes et de goutte à pointements octaédriques obtenus au four électrique.

graphite contient 99,88 0/0 de carbone. Le carbone sublimé recueilli sur l'électrode négative contient 99,90 0/0 de carbone et 0,031 0/0 d'hydrogène.

Le charbon de sucre, chauffé pendant dix minutes dans un creuset fermé sous l'action d'un arc de 350 ampères et de 70 volts, laisse, après sa transformation, une trace grise sur le papier et, lorsqu'on l'écrase, il prend nettement le ton du graphite ; après trois attaques par le mélange oxydant, il se transforme en oxyde graphitique jaune pâle. Le charbon de bois préalablement purifié et chauffé pendant dix minutes au four électrique avec une marche de 2.000 ampères environ sous 60 volts, conserve à peu près sa forme primitive et prend une teinte grisâtre très brillante. Attaqué par le mélange oxydant, il fournit un oxyde graphitique jaune clair constitué généralement par un amas de petits rectangles allongés, ou de masses à texture fibreuse.

Cristallisation du carbone sous l'action de dissolvants métalliques. — La cristallisation du carbone sous l'action de dissolvants métalliques peut se produire de deux façons différentes, soit en déplaçant le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple[1], soit en utilisant la différence de solubilité du carbone dans le métal liquide à haute et basse température. C'est le second procédé qui présente le plus d'intérêt; nous savons, en effet, que le carbone est soluble dans un grand nombre de métaux, tels que l'aluminium, le platine, le chrome, l'uranium, le palladium, etc., et qu'avec certains d'entre eux il peut former des composés carburés que nous étudierons bientôt.

On peut donc d'une façon générale obtenir des graphites en préparant tout d'abord le carbure du métal, puis en saturant le composé formé par du carbone au moyen du four électrique. La masse obtenue, après différentes attaques capables de détruire le métal et le carbone amorphe, contient alors uniquement du graphite.

Lorsqu'on chauffe l'aluminium au four électrique pendant cinq minutes environ, en présence de charbon de sucre, ou plus simplement encore dans un creuset de charbon, ce métal se carbure, sous forme d'une masse cristalline jaune; en continuant à chauffer pendant quelques minutes, le carbure d'aluminium se volatilise en partie et l'on obtient une substance grise, poreuse, cassante, hérissée de cristaux de graphite. En isolant ces cristaux par les procédés chimiques ordinaires, on obtient des groupements de petits cristaux très brillants, ayant une densité de 2,11 et présentant parfois des filaments noirs. Le manganèse, préparé à l'état de carbure et chauffé pendant un quart d'heure avec un excès de carbone, fournit également du graphite en lames brillantes assez grandes, présentant de magnifiques hexagones réguliers; le nickel chauffé au four électrique donne un graphite qui, par l'aspect et la forme rappelle celui de la fonte grise; mais les cristaux sont beaucoup plus nets.

1. H. Moissan, *Comptes Rendus* (10 décembre 1894).

Les carbures de chrome dissolvent facilement le carbone et fournissent de petits cristaux irréguliers, peu brillants; le graphite du tungstène se présente également en cristaux de petites dimensions, noirs, très brillants; le graphite du molybdène, en cristaux formant un véritable feutrage ou parfois réunis en masses arrondies; avec l'uranium, on obtient un amas de minuscules cristaux noirâtres étincelants; avec le zirconium, un feutrage de petites masses tourmentées présentant des surfaces perforées entourées généralement de fila-

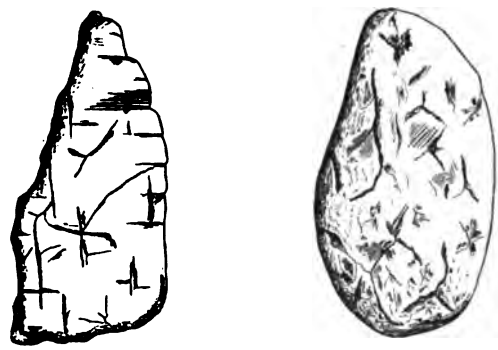


Fig. 92 et 93. — Diamants à impression carrée et en forme de goutte obtenus au four électrique.

ments de plus ou moins grande longueur; quant au graphite du vanadium, il est très rarement cristallisé; il se présente principalement sous l'aspect de fragments de forme irrégulière, très fins, possédant quelquefois des extrémités arrondies.

Quelle que soit la variété de carbone mise en expérience, elle est toujours amenée à l'état de graphite, si l'élévation de température est suffisante; ce graphite peut être cristallisé ou amorphe. « Il existe plusieurs variétés de graphite, dit M. Moissan, comme il existe plusieurs variétés de carbone amorphe ou de diamant. La stabilité du graphite s'élève suivant la température à laquelle il a été porté. Ce fait est mis nettement en évidence par la résistance plus ou moins grande que présente le graphite pour se transformer en oxyde graphitique. Du reste, au fur et à mesure que s'élève le point de fusion

du métal dans lequel le graphite s'est formé, sa difficulté d'oxydation augmente avec netteté. C'est ainsi que, par une élévation de température suffisante, on peut transformer un graphite facilement attaquable, comme celui de Ceylan, en un graphite beaucoup plus résistant. »

Une étude des différentes variétés de graphite produites par un même métal, dans des conditions variables de température et de pression, a été faite également, et c'est avec le fer que les expériences ont eu le meilleur résultat. M. Moissan a obtenu le graphite soit au moyen de fonte de fer provenant de Saint-Chamond, soit au moyen de fonte fortement chauffée. Il a pu obtenir des cristaux volumineux, brillants, d'une belle couleur noire, et possédant une forme très régulière; ils étaient, en outre, plus purs que ceux de la fonte ordinaire. En refroidissant la fonte dans l'eau, on peut également obtenir de beaux cristaux de graphite.

Dans toutes ces expériences, on s'est donc adressé, pour préparer le graphite, à la solubilité du carbone dans les métaux; d'autres essais ont été faits également en chassant par le silicium le carbone combiné au fer dans la fonte; le graphite ainsi obtenu se présente en cristaux très réguliers, ayant une densité de 2,20 et une couleur noire très prononcée.

Graphites foisonnants. — Parmi les différentes variétés de graphite qui ont été ainsi préparés au four électrique, il en est qui, chauffées en présence d'acide sulfurique et de chlorate de potasse, possèdent la curieuse propriété de foisonner abondamment quand on les chauffe à 170°, après les avoir traitées par l'acide nitrique concentré. M. Luzi avait déjà établi ce fait pour certains graphites naturels. Ces graphites *foisonnants* ont pu être préparés à volonté par M. Moissan, qui est arrivé à ce résultat assez bizarre que tous les graphites formés par l'action seule d'une très haute température sur une variété quelconque de carbone, ne foisonnent pas sous l'action de l'acide azotique concentré, tandis que ceux obtenus par l'action de dissolvants métalliques sont foisonnants. Il semble, d'après ce savant, que

l'on peut attribuer cette propriété curieuse à un brusque dégagement de gaz qui proviendrait, peut-être, de l'attaque au rouge sombre d'une faible quantité de carbone amorphe comprimé entre les lames hexagonales du graphite, ou d'après M. Berthelot à la décomposition d'une minime quantité d'oxyde graphitique produite par l'action de l'action nitrique. En tout cas, il est presque certain que ce foisonnement particulier du graphite provient, dans une interprétation comme dans l'autre, du dégagement subit d'un petit volume de gaz dilaté par l'action de la chaleur.

Fours électriques Girard et Street pour la transformation du carbone en graphite. — Charbons électro-graphitiques. — MM. Girard et Street ont imaginé un appareil destiné à transformer le carbone en graphite et qui a reçu une importante application dans la fabrication des charbons dits « électro-graphitiques ». Les charbons sont préparés, avant leur transformation en barres, dans lesquelles on pourra ensuite tailler des pièces de toutes sortes, telles des balais pour dynamos, etc. Le four se compose essentiellement (*fig.* 94) d'un bloc en matière réfractaire formé d'une ou plusieurs parties maintenues par une enveloppe extérieure métallique et dans lequel se trouve un parallélipipède de charbon percé d'une cavité qui constitue la *chambre de chauffe*. Suivant l'axe de l'appareil se trouve un orifice cylindrique ou rectangulaire, sorte de canal dans lequel on introduit la barre à traiter. Cette barre est animée d'un mouvement de translation, qui lui fait traverser le four avec une vitesse qui doit être fonction de sa masse et de la température à laquelle on désire la porter.

Un second canal, disposé perpendiculairement au premier et aboutissant également à la chambre de chauffe, sert à loger deux électrodes de charbon arrivant de chaque côté de la pièce à graphiter et formant avec elle un double arc. Malgré le mouvement continu de translation de la pièce mobile, on comprend facilement que cet arc puisse se maintenir constamment fixe, en portant les points de deux génératrices opposées

à une haute température. Étant donnée l'exiguité de la chambre centrale de chauffe, on peut admettre, si la vitesse de translation est assez faible, que la température est sensiblement la même en tous les points de cette chambre. On peut, du reste,

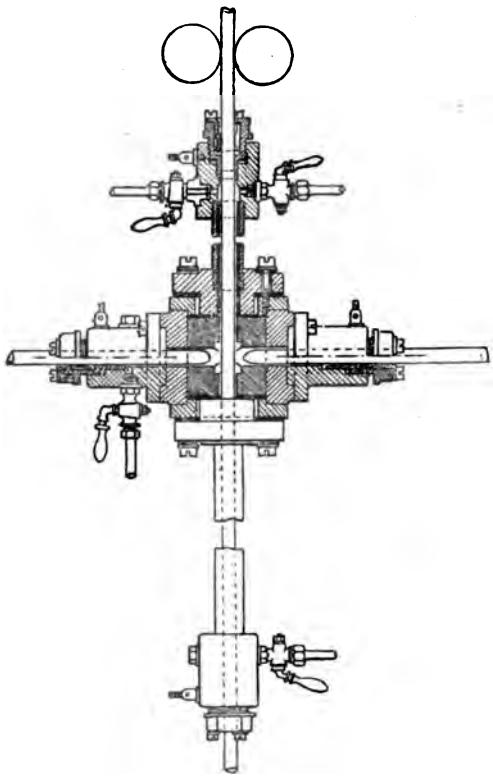


Fig. 94. — Four électrique Girard et Street pour la fabrication industrielle des charbons électro-graphitiques.

se rendre facilement compte de la température élévée qui règne dans ce four par le fait suivant : le charbon transformé en graphite sort quelquefois de l'appareil complètement déformé et sans présenter la plus petite fissure ; il paraît avoir subi un commencement de fusion.

Le mouvement de translation de la pièce à traiter est produit au moyen de cylindres ou de galets d'entraînements

actionnés par un moteur électrique. Les électrodes et la barre à transformer sont munies, à leur entrée dans l'appareil, de presse-étoupes destinées à fermer hermétiquement celui-ci dans le cas où l'on voudrait faire la graphitation en présence d'un gaz approprié. La distance des électrodes et par suite la longueur de l'arc peuvent être maintenues constantes au moyen de dispositifs semblables à ceux que l'on emploie dans le réglage des lampes à arc.

Avant leur entrée et après leur sortie de la chambre de chauffe, les pièces à traiter traversent un tube destiné à les chauffer et à les refroidir ensuite; des presse-étoupes existent également aux extrémités de ces tubes. L'appareil peut fonctionner d'une façon continue, puisque les barres à traiter se succèdent elles-mêmes sans interruption.

Dans le cas que nous venons d'examiner, l'arc jaillit simplement entre deux tiges de charbon reliées aux pôles d'une dynamo; mais on peut également supprimer un charbon et faire communiquer celui qui reste à l'un des pôles de la machine, l'autre pôle communiquant avec la pièce en mouvement et le courant lui arrivant à l'aide d'un frotteur; l'arc jaillit alors entre le charbon et la barre mobile et se maintient fixe comme précédemment. MM. Girard et Street ont également imaginé un dispositif qui permet d'obtenir deux arcs au lieu d'un seul : pour cela ils placent les charbons en série avec la pièce à traiter qui sert d'électrode commune aux deux arcs. Dans le cas où l'on désire chauffer des matières pulvérulentes, on dispose dans le canal un tube de charbon fermé à ses deux extrémités et contenant la matière à transformer; ce cylindre subit un mouvement de translation semblable à celui de la barre précédente.

Enfin, ces ingénieurs ont employé un dispositif qui permet à la matière en traitement d'être mise en mouvement au sein d'une enveloppe qui reste fixe, au lieu de se mouvoir comme précédemment avec le cylindre qui l'entoure; ce dispositif consiste à employer comme chambre de chauffe un charbon tubulaire servant à la fois d'électrode et de récipient.

On peut dans tous ces fours répartir uniformément la chaleur de l'arc électrique sur les substances à chauffer, en utilisant la propriété que possède un champ magnétique d'imprimer un mouvement de rotation à l'arc; celui-ci tourne à l'intérieur de l'appareil, dans lequel est produit un champ magnétique suffisant.

On emploie pour le fonctionnement de ces fours l'arc à courant alternatif lorsque la pièce à traiter se meut entre deux électrodes fixes et l'arc à courant continu lorsque cet arc est mis en rotation.

Propriétés des charbons électro-graphitiques. — La fabrication des charbons « électro-graphitiques » se fait principalement aux usines de la Société « Le Carbone », qui possède un établissement à Levallois-Perret et un autre à Notre-Dame de Briançon, en Savoie, où elle peut obtenir des pièces de dimensions assez considérables, allant jusqu'à 30 centimètres de diamètre (section ronde), 35×35 centimètres (section carrée) et 45×10 centimètres (section rectangulaire), avec une intensité de courant variant de 800 à 1.000 ampères. Les électrodes fabriquées par cette Société sont remarquables par leur densité, leur homogénéité et leur résistance aux divers électrolytes ; leur résistivité est de deux fois et demie à trois fois plus faible que celle des charbons non fabriqués par ce procédé. Le charbon de marque X possède un grain particulièrement fin, une homogénéité parfaite, une consistance remarquable, une résistance au contact et une résistance propre beaucoup plus faibles que les charbons ordinairement employés; on peut, grâce à ces qualités, l'utiliser pour la fabrication de balais de dynamo, supportant des densités de courant de 15 à 20 ampères par centimètre carré de surface frottante ; la durée de cette qualité est assez grande pour que l'on n'ait pas à craindre l'encrassement des collecteurs pour une cause purement mécanique, même avec une pression assez forte du porte-balai ; les frottements sont extrêmement doux et l'usure du collecteur pratiquement nulle. La marque EGZ offre moins

d'avantages en ce qui concerne sa conductibilité; mais elle convient très bien à la construction des machines dynamos qui ont un haut voltage; en raison de sa dureté plus faible que la précédente, elle ne doit pas subir de forte pression du porte-balai.

L'usure des électrodes dans le four Girard et Street est extrêmement faible : elle est de 5 millimètres environ par heure, pour un courant de 300 ampères et pour des électrodes de 40 millimètres de diamètre. Il est évident que, étant données la vitesse de translation et l'intensité du courant, la facilité du charbon à se transformer en graphite varie avec la substance employée. La densité d'un charbon de 14 millimètres, qui est de 1,98 avant sa transformation, atteint 2,60 à sa sortie du four, la proportion du graphite dans le charbon étant de 85 0/0; un échantillon de 25 millimètres a acquis après le traitement une densité de 2,36, la proportion de graphite étant de 80 0/0.

Charbons pour fours électriques et pour électrolyse. — Le charbon que l'on emploie généralement pour la construction des électrodes de fours électriques ne présente pas de différence sensible, comme composition, avec celui des charbons destinés à l'éclairage; étant données ses dimensions, il est plus facile à fabriquer et d'un prix plus modeste; il se livre généralement sous la forme de gros cylindres ayant 1 mètre ou 1^{m},50 de longueur et 15 centimètres environ de diamètre. L'emploi des charbons de plus grande section n'est pas à recommander : lorsque l'intensité du courant demande une forte section, il est préférable de réunir plusieurs charbons de manière à former un faisceau qui convient mieux qu'un charbon unique de même diamètre. Pour la production de l'aluminium, M. Minet utilisait comme anodes, pour un courant de 4.000 ampères, huit baguettes de charbon ayant chacune une section de 100 centimètres carrés et une hauteur de 40 centimètres. Un grand nombre de métallurgistes fabriquent eux-mêmes leurs électrodes.

La fabrication des charbons destinés à l'électrolyse est très délicate, car il est nécessaire qu'ils offrent la plus grande résistance possible contre l'attaque de l'électrolyte : on est parvenu à ce résultat en fabriquant des charbons se rapprochant le plus possible de la structure graphitique. Le Dr Lessing a fait des recherches dans le but d'obtenir des anodes en charbon chimiquement pur, ayant une parfaite homogénéité et la plus grande conductibilité possible. Mais c'est à MM. Girard et Street que revient l'application de la graphitation aux charbons destinés à l'industrie électrochimique.

Four Acheson pour la transformation du carbone en graphite. — Nous avons parlé précédemment du four électrique de M. Acheson et nous avons indiqué que les deux électrodes étaient séparées au début de l'opération par une couche de coke ; lorsqu'on désire obtenir avec ce four du siliciure de carbone, ou carborundum, dont nous indiquerons plus loin la fabrication, on fait un mélange de différentes substances qui, en se combinant, donnent le produit demandé ; mais dans cette même fabrication on retrouve à la fin de l'opération la couche de coke, ou âme, transformée en graphite ; autour de cette âme, il existe dans la partie la plus chauffée une couche de graphite en cristaux capables de s'aplatir entre les doigts et de laisser une tache noire sur le papier.

Cette formation de graphite s'explique de la façon suivante : par suite de la haute température qui règne dans l'appareil, le siliciure de carbone se forme par l'union de ses éléments, mais se dissocie en partie, le silicium se volatilisant et le carbone restant sous forme de graphite. Mais ce qui est curieux dans cette production de graphite, c'est que celui-ci peut se former, même si la quantité de silice mise en expérience est insuffisante pour effectuer la transformation complète du carbone en graphite. Voici comment on interprète ce phénomène : la silice en agissant sur le carbone (coke) forme avec une partie de celui-ci du siliciure de carbone ; ce dernier laisse, par suite de dissociation partielle, un résidu de graphite, tandis que le sili-

cium se volatilise; celui-ci agit alors sur l'élément voisin de carbone et reforme du siliciure de carbone et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il s'échappe finalement.

On peut donc, par ce procédé vraiment ingénieux, transformer une grande quantité de carbone amorphe en graphite avec une très faible quantité de silicium; on peut employer également la silice, l'alumine ou l'oxyde de fer. Certains charbons provenant de bois riches en cendres, tels que celui de saule, conviennent très bien à cette transformation; en partant d'anthracite contenant 6 0/0 de cendres, on arrive à un graphite n'en tenant seulement que de 0,03 à 0,04 0/0, ce qui rend très acceptable la théorie d'Acheson; mais les charbons minéraux dans lesquels les impuretés ne sont pas disséminées d'une manière uniforme dans la masse, comme, par exemple, les charbons bitumineux et schisteux, ne peuvent convenir à cette fabrication.

Voici maintenant comment on opère : les objets à transformer en graphite sont d'abord moulés; si l'on désire fabriquer des électrodes, on prend un mélange contenant du charbon et 3 0/0 environ d'oxyde de fer, ou mieux un anthracite riche en cendres; après un moulage et une bonne cuisson, on les place dans un four semblable à celui représenté par la (*fig.* 50); l'intensité qui, au début de l'opération, est de 300 ampères environ, peut atteindre, par suite de l'échauffement du four et de la formation de graphite, 1.000 ampères environ à la fin de la fabrication.

Ainsi que nous l'avons dit, les impuretés du charbon primitif ne se retrouvent pas dans le graphite obtenu, et celui-ci est d'une pureté presque parfaite; on peut ainsi l'utiliser pour fabriquer des électrodes de première qualité.

Vaporisation du carbone. — Jusqu'au début des recherches de M. Moissan au four électrique, la formation de la vapeur de carbone n'avait été constatée que dans l'arc électrique, soit par l'analyse spectrale, soit par la belle synthèse de l'acétylène par M. Berthelot. Pour démontrer l'existence

de cette vaporisation en dehors de l'arc, M. Moissan a opéré de la manière suivante : il a placé un tube de charbon ayant un diamètre intérieur de 1 centimètre environ dans un four électrique en chaux vive soumis à la température très élevée d'un arc de 2.000 ampères sous 80 volts[1]. Si l'expérience est bien conduite, l'intérieur du tube de charbon se recouvre rapidement d'un feutrage noir de très faible densité produit par la condensation de la vapeur de carbone.

M. Moissan a rendu visible ce phénomène d'une autre façon : il a placé dans une nacelle une certaine quantité de silicium cristallisé et a disposé le tout dans le tube de charbon. Le silicium soumis à la haute température du four, fond d'abord, se volatilise ensuite, et la vapeur de silicium, en rencontrant la vapeur de carbone qui descend du haut du tube sous l'action calorifique de l'arc, donne naissance à de fines aiguilles de siliciure de carbone. Ce dernier composé cristallisé et transparent s'est donc formé par l'union directe des deux vapeurs. Pour étudier de quelle façon se produisait cette vapeur, M. Moissan s'est tout d'abord demandé si le carbone se conduit comme la plupart des corps, pouvant passer par une élévation de température suffisante de l'état solide à l'état liquide, puis de l'état liquide à l'état gazeux. Il a alors entrepris les expériences suivantes : dans un four électrique, chauffé au moyen d'un arc de 1.200 ampères et 80 volts, il a placé un petit creuset de charbon bien pur, dans lequel le couvercle massif entrait profondément à frottement doux ; ce creuset était disposé sur un disque de charbon, soutenu par un lit de magnésie comprimée. Après une forte chauffe de dix minutes et après refroidissement, la masse était complètement transformée en graphite, mais les deux surfaces n'étaient pas soudées.

Si l'on place une nacelle de charbon dans un tube de même matière et si l'on chauffe ce tube soit superficiellement, soit inférieurement à l'aide d'un arc de grande puissance, on ne peut jamais souder la nacelle au tube. Si l'on fait agir un

1. *Comptes Rendus* (5 novembre 1894).

arc de 1.000 ampères sous 90 volts dans le four à tube, la partie supérieure de celui-ci la plus exposée à l'action calorifique de l'arc se troue sans que l'on puisse s'apercevoir après refroidissement du plus petit commencement de fusion du charbon.

En chauffant de même au four électrique du graphite, du charbon de bois ou du charbon de cornue purifiés, il ne se forme toujours que du graphite, et l'on ne rencontre nulle part trace de fusion ou de soudure. D'autres expériences, un peu différentes de ces dernières, ont abouti au même résultat. Ces recherches amènent M. Moissan à la conclusion suivante : le carbone passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide.

Condensation de la vapeur de carbone. — Pour étudier la variété de carbone produite par la condensation de la vapeur de carbone, M. Moissan a recueilli la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° *Par distillation.* — La vapeur de carbone condensée dans un tube de charbon, comme nous venons de l'indiquer, donne un dépôt entièrement constitué par du graphite.

2° *Par condensation sur un corps froid.* — En plaçant un tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide dans le four électrique, comme cela a été indiqué dans les expériences de vaporisation des métaux, on recueille à sa surface extérieure un dépôt noir qui, bien que renfermant de faibles quantités de silice et d'autres impuretés, est principalement constitué par de petits cristaux microscopiques, présentant tous les caractères du graphite.

3° *Par condensation sur une paroi chaude.* — En faisant jaillir un arc électrique dans un four en chaux vive, pour éviter la présence de l'acide carbonique qui absorbe la vapeur de charbon pour se transformer en oxyde de carbone, on obtient, principalement au pôle positif, des champignons de carbone provenant de la vaporisation de ce corps. Examiné au microscope, ceux-ci ne présentent aucune apparence de fusion et possèdent tous les caractères du graphite; ils ne peuvent

brûler dans l'oxygène qu'à une température assez élevée.

Toutes ces condensations de la vapeur de carbone ont donc toujours donné du graphite. Pour vérifier ces expériences, M. Moissan s'est servi d'une lampe à incandescence, telle que celles qui sont utilisées dans l'éclairage, et il a pu constater que, dans le vide comme à la pression ordinaire, le carbone passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre la forme liquide. Il peut être ainsi comparé à l'arsenic. En reprenant l'état solide, le carbone gazeux fournit toujours du graphite.

« Nous estimons cependant, dit M. Moissan, que le carbone peut-être amené à l'état liquide ; mais ce phénomène ne se produirait que sous l'action de pressions plus ou moins fortes. Dans le cas des grandes pressions, comme nos expériences précédentes l'ont établi, la densité du carbone augmenterait et l'on obtiendrait le diamant. J'ai pu préparer, en effet, dans des culots de fer refroidis dans le plomb, de petits diamants présentant l'apparence d'une goutte allongée telle qu'on en rencontre parfois dans la nature. On sait, en effet, que l'on trouve au Cap, comme au Brésil, des diamants qui ne possèdent aucune trace de cristallisation apparente et qui ont des formes arrondies comme celles que peut prendre un liquide maintenu au milieu d'une masse pâteuse. Le carbone sous pression pourrait donc prendre l'état liquide et se solidifier comme l'eau, soit en présentant une masse confuse de cristaux, soit en prenant une forme arrondie et amorphe. »

Déplacement du carbone par le bore et le silicium. — L'étude de la solubilité du carbone dans différents métaux ou dans un même métal, à des températures de plus en plus élevées, a amené M. Moissan à rechercher quelle pouvait être l'action du bore et du silicium sur un carbure défini, maintenu à l'état liquide. Il a opéré sur une fonte grise de Saint-Chamond renfermant 3,18 0/0 de carbone total et 0,5 0/0 de scories ; en chauffant 10 grammes de cette fonte avec 2 grammes de bore dans un four à réverbère, il a pu conclure de la réaction produite que le bore chassait le carbone.

En chauffant quelques fragments de fonte grise dans une nacelle brasquée avec de la poudre de silicium cristallisé, le silicium chasse aussi le carbone que l'on retrouve sous forme de graphite au-dessus du métal.

Afin de répéter ces expériences dans des conditions plus simples, M. Moissan a préparé au four électrique une fonte riche en carbone, au moyen de fer doux et de charbon de sucre. Dans ce bain liquide, il a projeté quelques globules de plusieurs grammes de silicium fondu. Après refroidissement, la masse métallique obtenue avait l'aspect d'une fonte siliciée à cassure blanche et brillante. Cette fonte ne contient qu'une très faible quantité de carbone combiné et pas de graphite.

Au milieu du culot se trouvait une grande cavité qui le séparait en deux parties et qui contenait une quantité notable de graphite très bien cristallisé et très brillant.

Le bore et le silicium déplacent ainsi nettement le carbone dans une fonte ou dans un carbure de fer en fusion. Si le déplacement du carbone ne s'effectue pas intégralement, cela tient « à ce qu'il se forme un équilibre entre le siliciure et le carbure de fer, équilibre dont les conditions varieront avec la température et avec les impuretés renfermées dans le bain ». C'est le cas général qui se présente dans les fontes blanches ou grises.

CHAPITRE VI

LES CARBURES MÉTALLIQUES ET LEUR PRÉPARATION AU FOUR ÉLECTRIQUE

Recherches de M. Moissan. — Classification des carbures métalliques. — Procédés de préparation des carbures métalliques au four électrique. — Carbure de fer. — Carbures de chrome. — Carbure de molybdène. — Carbures de tungstène. — Carbures de vanadium, de zirconium et de titane. — Carbures doubles. — Carbure de lithium. — Carbures alcalino-terreux. — Carbure de cérium. — Carbures de lanthane, de néodyme et de praséodyme. — Carbures de samarium, d'yttrium et de thorium. — Carbure d'aluminium. — Carbures de manganèse et d'uranium. — Fours électriques de Bullier et de Borchers pour la préparation des carbures métalliques. — Action de quelques carbures sur l'eau froide. — Dissociation de certains carbures dans le four électrique.

Historique. — L'étude des carbures métalliques est relativement récente, car jusqu'à ces dernières années c'est à peine si quelques composés de carbone avec les métaux avaient été signalés; on savait cependant depuis longtemps que quelques métaux tels que le fer étaient capables de dissoudre une certaine quantité de carbone. Le peu de connaissances que l'on avait sur ces corps s'explique par ce fait que les combinaisons du carbone avec les métaux ne s'effectuent qu'à de très hautes températures. L'application que M. Moissan a faite du four électrique à l'obtention de ces températures élevées lui a permis d'étudier cette question dans toute son étendue.

Nous devons tout d'abord remarquer que Thénard, dans son *Traité de Chimie*, publié en 1827, ne mentionne comme composés du carbone avec les métaux que les carbures de fer. Presque à la même époque, Edmond Davy avait indiqué dans

la préparation du potassium la formation d'un composé noir qui se décomposait au contact de l'eau avec dégagement de certain carbure d'hydrogène. En 1839, Hare annonce avoir découvert un carbure de calcium, mais il n'a pas donné l'analyse du produit qu'il avait obtenu. En 1840, Gerhardt et Cahours, en calcinant du cuminate d'argent, signalent la formation d'un carbure d'argent, de formule CAg, ayant l'aspect d'une poudre amorphe noirâtre.

Mais la question prend une grande extension, vers 1860, au moment où M. Berthelot publie son *Étude sur l'acétylène et les acétylures;* après avoir découvert l'acétylure de cuivre, il produit le gaz acétylène en décomposant ce composé par l'acide chlorhydrique, et découvre également les composés métalliques carburés C^2HNa et C^2Na^2, en chauffant un métal alcalin dans l'acétylène. Quelque temps après, Wöhler obtient du carbure de calcium en chauffant un mélange de carbone et d'alliage zinc-calcium. En 1876, MM. Hautefeuille et Troost indiquent dans une *Étude calorimétrique sur les carbures, siliciures et borures de fer et de manganèse*, la préparation d'un carbure de manganèse CMn^3. Enfin, à la suite d'un grand nombre de recherches, parmi lesquelles nous devons citer les noms de Sir F. Abel, Wœrth, Campbell, Juptner, on est arrivé à retirer de l'acier recuit un carbure de fer nettement cristallisé et défini par la formule CFe^3.

Recherches de M. Moissan. — A l'époque de la découverte du four électrique, on savait que quelques oxydes étaient irréductibles par le charbon; il était cependant logique de penser que, par l'obtention de températures très élevées, on arriverait à les réduire et à préparer un grand nombre de métaux; mais dans la plupart des cas les oxydes chauffés avec le charbon à la température de l'arc ne fournissent que le composé binaire du carbone avec le métal, c'est-à-dire le carbure métallique.

Depuis les travaux de M. Moissan, on sait qu'un certain nombre de métaux, tels que l'or, l'étain et le bismuth, ne peuvent

pas dissoudre le carbone : le cuivre à l'état liquide n'en prend qu'une très faible quantité, mais suffisante cependant pour changer ses propriétés et notamment sa malléabilité ; l'argent, à sa température d'ébullition, dissout une minime quantité de charbon, mais l'abandonne ensuite par refroidissement à l'état de graphite ; cette fonte d'argent possède, comme nous l'avons dit précédemment, la propriété d'augmenter de volume en passant de l'état liquide à l'état solide. Les métaux du platine dissolvent également, à leur température d'ébullition, une certaine quantité de carbone qu'ils abandonnent avant même leur solidification à l'état de graphite foisonnant.

Beaucoup d'autres métaux donnent au contraire, à la température élevée du four électrique, des composés définis et cristallisés que nous allons étudier.

Classification des carbures métalliques. — Ces composés nouveaux, ces carbures métalliques, que l'on peut si facilement préparer et étudier au four électrique se divisent en deux grandes classes[1], selon qu'ils sont décomposables ou non décomposables par l'eau.

1° *Carbures non décomposables par l'eau ;* ce sont :

Le carbure de fer	CFe^3
Les carbures de chrome	C^2Cr^3 et CCr^4
Le carbure de molybdène	CMo^2
Les carbures de tungstène	CTu et CTu^2
Le carbure de vanadium	CVa
Les carbures de zirconium	CZr et C^2Zr
Le carbure de titane	CTi

2° *Carbures décomposables par l'eau froide ;* ce sont :

Le carbure de lithium	C^2Li^2
Le carbure de calcium	C^2Ca
Le carbure de strontium	C^2Sr
Le carbure de baryum	C^2Ba
Le carbure de cérium	C^2Ce

1. *Revue générale des Sciences*, 15 novembre 1901. — *Article de M. Henri Moissan.*

Le carbure de lanthane	C^2La
Le carbure de praséodyme.....	C^2Pr
Le carbure de néodyme.....	C^2Nd
Le carbure de samarium	C^2Sm
Le carbure d'yttrium.....	C^2Y
Le carbure de thorium.....	C^2Th
Le carbure d'aluminium.....	C^3Al^4
Le carbure de glucinium.....	CGl^2
Le carbure de manganèse	CMn^3
Le carbure d'uranium.....	C^3Ur^2

Nous n'avons indiqué dans cette classification que les carbures métalliques préparés au four électrique ; les autres, tels que ceux de potassium et de sodium, n'ont aucun rapport avec le sujet qui nous occupe, et ne méritent pas par conséquent que nous nous y arrêtions.

Procédés de préparation des carbures métalliques au four électrique. — Les carbures métalliques peuvent être préparés au four électrique de trois manières différentes :

1° Par la réduction de certains oxydes par un excès de charbon ;

2° Par l'action directe du carbone sur les métaux ;

3° Par la réaction du carbure de calcium sur les oxydes et autres composés métalliques.

La réaction du carbure de calcium sur les oxydes et autres composés métalliques est particulièrement digne d'attention ; le carbure de calcium se conduit en effet comme un réducteur énergique, et il peut, grâce à cette propriété fournir des composés par double réaction, mais à la condition d'être mis en contact avec les corps liquides ou d'être lui-même à l'état de fusion. Quand le métal est susceptible de se carburer, il se produit avec le carbure de calcium une double décomposition suivant la formule :

$$RO + C^2Ca = RnC + CaO$$

dans laquelle R désigne un métal quelconque, et n un nombre variable d'atomes de carbone.

Carbure de fer. — M. Moissan a montré que lorsqu'on fond au four électrique du fer très pur en présence de charbon de sucre, on voit qu'à une certaine température, le contenu du creuset est tellement épais qu'il est facile de retourner ce creuset sans que le liquide puisse s'écouler; mais, dès que la température diminue, le métal redevient fluide et coule comme de l'eau; quand le creuset est refroidi, on obtient une masse ayant tous les caractères de la fonte grise; en examinant le métal, il est facile de se rendre compte qu'il renferme très peu de carbone combiné et que la masse métallique contient de nombreux cristaux de graphite.

Les résultats changent complètement si, au lieu de laisser la fonte se refroidir lentement, on abaisse brusquement sa température en jetant le creuset dans l'eau sans faire agir aucune pression sur la masse; on obtient alors du carbure de fer. Pour arriver à ce but, on réalise l'expérience de la façon suivante : on cherche d'abord à éviter la saturation complète de la fonte et la formation de graphite pour obtenir un carbure aussi pur que possible.

On chauffe au four électrique 300 grammes de fer de Suède dans un creuset de charbon qui fournira lui-même la quantité de carbone nécessaire; on chauffe pendant trois minutes avec un courant de 1.200 ampères sous 60 volts; ouvrant alors l'appareil, on saisit le creuset avec des pinces et on le trempe dans un seau contenant de l'eau froide; une ébullition très vive se manifeste aussitôt : il peut alors se produire deux phénomènes. Si la résistance intérieure du culot métallique a été suffisante pour permettre à la masse encore liquide d'augmenter de pression en passant de l'état liquide à l'état solide, il se produit du diamant. Si, au contraire, la partie extérieure, en se refroidissant subitement dans l'eau, s'est craquelée, la fonte liquide sort par les ouvertures et échappe par suite à la pression; dans ce cas, toute la masse présente un aspect nettement cristallin : elle est presque complètement constituée par du carbure de fer, de formule CFe^3.

Pour séparer les cristaux de la masse, il suffit de se servir

des méthodes de Mylius, Fœrster et Schwenz, en les modifiant cependant afin d'obtenir un produit pur. On peut, par une première méthode, disposer les culots de fonte dans un vase rempli d'une solution à 7 0/0 d'acide chlorhydrique et relier ces culots au pôle positif d'une pile, tandis que le pôle négatif est relié à une lame de charbon, plongeant dans le vase. Après vingt-quatre heures environ, on retire les culots et on enlève la partie friable, qui renferme un mélange de carbone amorphe et de carbure de fer.

On peut, par une seconde méthode, placer dans un tube effilé les culots de fonte et disposer le tout, pendant trois semaines, dans une solution acide très étendue, en évitant l'arrivée de l'air. Enfin, on peut opérer à chaud et avec des acides concentrés : le fer, étant plus attaquable que son carbure, celui-ci reste comme résidu après l'attaque au moyen des acides minéraux ou organiques, de l'eau iodée, etc... L'acide azotique à demi normal permet d'obtenir en quelques heures un carbure d'une grande pureté.

Au point de vue de ses propriétés, le carbure de fer CFe^3 se présente en cristaux d'un blanc très brillant ayant des dimensions plus grandes que ceux que l'on retire de l'acier ; sa densité est de 7,07 à 16°. Les analyses de différents échantillons ont donné les résultats suivants :

ÉCHANTILLONS DE CARBURE DE FER	ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DU CARBURE DE FER	
	FER	CARBONE
Carbure obtenu par électrolyse :		
1er échantillon	93,40	6,47
2e —	93,22	6,67
Carbure préparée par l'eau iodée :		
1er échantillon	93,10	6,66
2e —	93,25	»
Carbure préparé par les acides étendus :		
1er échantillon	93,17	6,58
2e —	93,46	6,61
Nombre théorique	93,33	6,66

En présence de l'oxygène sec, le carbure de fer ne se transforme pas à froid; mais en présence d'air humide, renfermant de l'acide carbonique, sa décomposition est assez rapide; si on le chauffe dans l'oxygène, il brûle avec plus ou moins de facilité suivant son état de division; en poudre fine, il s'enflamme dans l'air à 150°. Dans la vapeur de soufre, il devient incandescent vers 500°; dans le chlore, il brûle avec incandescence à une température inférieure à 100°; les vapeurs de brome et d'iode agissent sur lui d'une manière un peu différente. L'acide chlorhydrique gazeux le transforme, vers 600°, en chlorure ferreux avec dégagement d'hydrogène et d'hydrocarbures; l'acide nitrique fumant n'attaque pas ce carbure; mais une faible quantité d'eau ajoutée à l'acide provoque sa décomposition.

En résumé, on peut admettre que le carbure de fer peut se former à une haute température par l'union directe du fer et du carbone, puis se décomposer progressivement lorsque la température s'abaisse; dans l'acier, dont le point de fusion est élevée, on en trouve une assez grande quantité, un peu moins dans la fonte blanche et une très faible quantité dans la fonte grise.

Carbures de chrome. — Lorsqu'on chauffe dans un creuset, au four électrique, pendant un quart d'heure environ, du chrome métallique, en présence d'un grand excès de carbone, avec un courant de 350 ampères sous 70 volts, on obtient une masse friable remplie de cristaux de carbure de chrome de formule C^2Cr^3. Ces cristaux se présentent en lamelles brillantes [1], d'un aspect gras, inattaquables par l'acide chlorhydrique concentré, par l'acide nitrique et hydraté, par l'eau régale, mais attaquables lentement par l'acide chlorhydrique étendu; la potasse fondue exerce une très légère action sur ce corps, tandis que l'azotate de potasse fondu le détruit avec facilité; sa densité est de 5,62.

1. Moissan, *Comptes Rendus* (16 juillet 1894 et 29 novembre 1897).

Le second carbure de chrome, de formule CCr^4, se produit dans la préparation de la fonte de chrome, et apparaît sous forme d'aiguilles mordorées à la surface des lingots métalliques. Ces cristaux peuvent atteindre jusqu'à 1 ou 2 centimètres de longueur; ils ont une densité de 6,75. Affinés au four électrique, ces deux carbures C^2Cr^3 et CCr^4 peuvent fournir un métal très malléable, pouvant être limé facilement et prendre un beau poli. Le carbure CCr^4 préparé par M. Moissan renfermait 94,22 0/0 de chrome et 5,40 0/0 de carbone; la théorie indique 94,55 0/0 de chrome et 5,45 0/0 de carbone.

On peut également obtenir le carbure C^2Cr^3 très bien cristallisé en faisant agir le carbure de calcium sur le sesquioxyde de chrome : on mélange en parties égales 200 grammes environ de sesquioxyde de chrome et de carbure de calcium, et l'on chauffe le tout au four électrique pendant cinq minutes, avec un courant de 900 ampères sous 45 volts : on obtient ainsi, sous une couche en fusion de carbure de calcium, une masse métallique tapissée d'aiguilles cristallines de carbure de chrome; il est facile de voir que cette réaction ne donne naissance qu'au carbure C^2Cr^3 et non au carbure CCr^4, par la considération des chiffres obtenus :

	1	2	3	Théorie pour C^2rC^3	Théorie pour CCr^4
Chrome...	86,57	86,60	86,58	86,66	94,22
Carbone...	12,97	13,25	13,22	13,33	5,45

Carbure de molybdène. — Ce carbure, de formule CMo^2, peut se préparer de deux façons au four électrique : on peut chauffer le métal avec un excès de charbon et l'on obtient alors des petits prismes allongés à aspect très brillant, attaquables par l'acide nitrique, ou faire un mélange rapide de 250 grammes d'oxyde de molybdène MoO^2 et de 200 grammes de carbure de calcium et chauffer le tout pendant cinq minutes; en projetant dans l'eau le culot obtenu après refroidissement, l'excès de carbure de calcium se décompose et l'on recueille des cristaux semblables à ceux obtenus par le premier procédé. Ces cristaux donnent, après analyse : Mo = 94,32

et C = 5,68; ces nombres se rapprochent de ceux que prévoit la théorie.

Carbure de tungstène. — Le tungstène peut donner naissance à deux carbures différents, CTu et CTu^2; le premier a été préparé par M. Williams et le second par M. Moissan au moyen de deux méthodes différentes. M. Williams a préparé le carbure CTu, au four électrique, en mélangeant intimement de l'acide tungstique pur et calciné avec du fer et du coke de pétrole dans les proportions suivantes :

Acide tungstique	120	grammes
Coke de pétrole	20	—
Fer	150	—

On chauffe ce mélange pendant cinq ou six minutes[1] avec un courant de 900 ampères sous 45 volts, et l'on obtient un culot très cassant renfermant une assez forte proportion de graphite; la séparation du carbure est effectuée par des attaques successives avec l'acide chlorhydrique, le chlore, etc. Les cristaux obtenus sont plus gros que ceux obtenus au moyen de la forge[2]; ils se rencontrent principalement à la périphérie du culot; le rendement, qui est toujours assez faible, peut être meilleur si au lieu d'un refroidissement brusque dans l'eau froide, on produit un abaissement de température plus lent; mais alors les cristaux sont beaucoup moins nets.

Ce carbure CTu a l'aspect d'une poudre gris de fer; examinée au microscope, elle est formée de cristaux cubiques non transparents; sa dureté est assez grande, car il raye facilement le quartz; sa densité à 18° est de 15,7. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène pur et sec, il n'est pas altéré; mais, placé dans les mêmes conditions en présence de l'oxygène ou de l'air, il s'oxyde lentement avec formation d'acide

1. P. Williams, *Comptes Rendus* (13 juin 1898).
2. Le carbure de tungstène CTu a été également obtenu par M. Williams en chauffant dans un violent feu de forge le mélange d'acide tungstique, de coke de pétrole et de fer que nous avons indiqué.

tungstique et d'acide carbonique ; l'azote n'a aucune action sur lui au rouge, le fluor l'attaque à froid avec incandescence, tandis que le chlore, le brome et l'iode sont sans action, même au rouge vif. Mis en présence d'acide chlorhydrique dans un tube scellé pendant trois heures à la température de 350° C., il ne produit aucune réaction, si ce n'est qu'une quantité considérable de cristaux de chlorure de sodium se sépare après refroidissement, par suite de l'attaque du verre par l'acide.

Il est attaqué lentement par les acides nitrique et sulfurique ; en présence de chlorate ou de nitrate de potassium, il s'oxyde facilement si l'on chauffe suffisamment ; le carbonate et le bisulfate de potasse ne l'attaquent que très lentement. Pour doser le carbone et le tungstène dans ce composé, M. Williams brûlait le carbure dans un courant d'oxygène ; en pesant l'acide carbonique produit, il obtenait la quantité de carbone combiné ; en oxydant le carbure dans un courant d'air et en le transformant en acide tungstique, il connaissait la proportion du métal dans la combinaison : il a ainsi obtenu 93,60 0/0 de tungstène et 6,08 0/0 de carbone, nombres qui se rapprochent très près de ceux indiqués par la formule CTu.

Le carbure CTu^2 prend naissance lorsqu'on met le tunsgtène en présence d'un excès de charbon, ou encore lorsque l'on chauffe au four électrique un mélange d'acide tungstique et de carbure de calcium ; après traitement par l'eau, on obtient des fragments à aspect cristallin ou des globules fondus entièrement composés de carbure de tungstène ; l'analyse effectuée sur ce produit donne des résultats tout à fait d'accord avec sa formule CTu^2.

Ce carbure est très dur, raye facilement le corindon, possède une couleur gris de fer, prend feu dans le fluor à froid, brûle dans l'oxygène à 500° en fournissant de l'acide tungstique et de l'acide carbonique et, à l'état liquide, dissout facilement le carbone, qu'il abandonne ensuite par refroidissement à l'état de graphite. Au rouge, il brûle dans le protoxyde et le bioxyde d'azote et exerce des actions chimiques diverses sur les acides.

En somme, le carbure CTu se forme lorsqu'on chauffe au four électrique un mélange d'acide tungstique, de fer et de charbon, et le carbure CTu^2 lorsqu'on réduit l'acide tungstique par le carbure de calcium ou qu'on met en présence le charbon et l'acide tungstique; dans le premier cas, le fer abaisse le point de fusion du métal, et c'est pour cela que le composé CTu peut se former; si l'on chauffe fortement au four électrique le carbure CTu, il donne le composé CTu^2 en abandonnant du carbone; le carbure CTu^2 se forme donc à une température plus élevée que le carbure CTu.

Carbures de vanadium, de zirconium et de titane. — Le *carbure de vanadium*, de formule CVa, s'obtient en chauffant au four électrique le métal avec le charbon ou l'anhydride vanadique mélangé de charbon de sucre dans un tube de charbon. Après avoir fait passer pendant dix minutes un courant de 900 ampères sous 50 volts, on obtient un culot métallique[1], constitué par un carbure défini de vanadium; à l'état liquide, ce corps a l'apparence métallique et sa densité est 5,36; il raye facilement le quartz et se présente en très beaux cristaux. Au-dessus de 500°, le chlore l'attaque en formant un chlorure liquide très volatil; l'azote et l'ammoniaque réagissent au rouge avec formation d'azoture. L'acide nitrique à froid exerce une action assez vive sur lui, tandis que les acides chlorhydrique et sulfurique ne l'attaquent même pas. Les corps oxydants, tels que les nitrate et chlorate de potassium, le décomposent au rouge sombre; avec le chlorate en particulier, il se produit une vive incandescence. L'analyse du composé a donné les résultats suivants :

	1	2	Théorie pour CVa
Carbone.....	18,39	18,42	18,98
Vanadium.....	81,26	80,79	81,01

Le *carbure de zirconium* se présente sous deux états chimiques différents : sous forme de carbure C^2Zr et sous forme

1. Moissan, *Comptes Rendus* (8 juin 1896).

de carbure CZr. Le premier a été signalé pour la première fois, par M. Troost, qui l'a obtenu au cours de recherches sur la préparation du zirconium, à l'aide d'un courant de 35 ampères sous 70 volts, en opérant au milieu de l'arc. M. Moissan a fait l'étude de la réduction de la zircone par le charbon, en dehors de l'arc, et il a pu signaler la présence d'un autre carbure plus riche en zirconium, en opérant sur de grandes quantités d'oxyde à des intensités assez élevées.

Pour arriver à ce résultat, on prépare de l'oxyde de zirconium anhydre et on le mélange avec du charbon de sucre et de l'huile, puis on comprime le tout en cylindre et on calcine légèrement. Ce mélange est placé dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités et chauffé au four électrique avec un courant de 1.000 ampères sous 50 volts. Une partie de la zircone entre en fusion et se volatilise, et ce n'est que dans la partie la plus chauffée, c'est-à-dire au fond du tube que l'on rencontre soit un culot de petite dimension, soit des globules métalliques. En essayant cette réduction avec des quantités variables de carbone, on obtient toujours le même produit.

Ce carbure CZr possède une couleur grise, un aspect métallique, raye le verre et le quartz, mais n'a aucune action sur le rubis; le fluor l'attaque à froid, le chlore à la température de 250° en produisant une belle incandescence, le brome à 300° et l'iode dans le voisinage de 400°. Il brûle avec un vif éclat dans l'oxygène au rouge sombre; si on le chauffe en présence du soufre, il y a vaporisation de ce dernier sans qu'aucune réaction se produise; mais, au rouge sombre, il donne dans la vapeur de soufre une faible quantité de sulfure. L'eau, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique ne l'attaquent nullement; l'acide nitrique dilué l'attaque très faiblement; mais l'acide concentré et l'eau régale le décomposent lentement à la température ordinaire et assez vivement à chaud. L'azotate, le chlorate, le permanganate de potassium produisent une action énergique; le chlorate fournit même une réaction explosive; la potasse fondue le dissout assez facilement.

Pour doser le zirconium dans ce carbure, on le brûle dans

l'oxygène et l'on pèse directement l'oxyde produit. Pour doser le carbone, on chauffe le composé au rouge dans un courant de chlore; le résidu pesé fournit la quantité de carbone total ; en traitant par l'acide nitrique fumant, on détruit le carbone amorphe ; la partie non attaquée est donc composée de graphite pur, et la différence entre son poids et celui du carbone total donne naturellement la quantité de carbone combiné au métal. Nous voyons donc que la zircone et le charbon fournissent au four électrique et en dehors de l'arc un carbure de zirconium CZr, tandis qu'au milieu de l'arc c'est le carbure C^2Zr qui se produit.

Le *carbure de titane* se prépare en chauffant au four électrique soit le métal lui-même en présence du charbon, soit en faisant réagir le carbure de calcium sur l'acide titanique avec un courant de 900 ampères sous 45 volts; par une chauffe de cinq minutes environ, le mélange correspondant à la formule ($TiO^2 + C^2Ca$) produit un culot se désagrégeant au contact de l'eau en donnant une poussière cristalline de grande densité; après épuisement par l'acide acétique, on obtient de petits cristaux très nets ayant la composition suivante :

	1	2	Théorie pour TiC
Titane.....	82,05	80,70	80,64
Carbone.....	19,08	»	19,36

Carbures doubles. — Il y a très peu de temps que l'on connaît des carbures doubles. Mentionnons tout d'abord que MM. Carnot et Goutal ont indiqué, en 1899, à la suite de recherches sur l'état chimique des divers éléments contenus dans les produits sidérurgiques, des carbures doubles de fer et d'autres métaux ; d'un autre côté M. Williams a pu préparer les carbures doubles de fer et de tungstène, de fer et de chrome, de fer et de manganèse. Certains de ces carbures doubles présentent un certain intérêt.

Le *carbure double de tungstène et de chrome* s'obtient en chauffant au four électrique, dans un creuset de charbon, un mélange composé de 100 grammes de sesquioxyde de chrome,

45 grammes d'acide tungstique et 30 grammes de coke de pétrole ou de charbon de sucre : on obtient un culot qui, traité par l'eau et par une solution ammoniacale concentrée, produit une poudre composée de cristaux de carbure double. On peut préparer ce même carbure double par une autre méthode, en chauffant au four électrique un mélange de tungstène, de chrome, de carbone et de cuivre; après refroidissement, il reste dans le creuset un culot métallique homogène qui[1], après une attaque par un excès d'acide nitrique, laisse de petites géodes cristallines de composition :

$$3Cr^3C^2, Tu^2C.$$

Ce carbure double a une densité de 8,41 à 22°, raye le quartz et la topaze avec la plus grande facilité et produit même sur la surface bien polie d'un rubis très dur des stries profondes; il n'est pas magnétique. Si on le chauffe sur la lame de platine en présence de l'air, il ne présente aucun phénomène de combustion; à la flamme du chalumeau, il se scorifie lentement à la surface. Il est très stable, n'étant attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique, ni même par l'acide fluorhydrique; l'eau régale et le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique sont également sans action sur lui. Les composés alcalins, tels que la potasse ou les carbonates, produisent au contraire une vive décomposition si l'on ajoute à ces composés des nitrates alcalins. Une réaction intéressante est celle qui se produit avec l'acide chlorhydrique gazeux au rouge sombre; si l'on chauffe ce carbure double au contact d'une atmosphère limitée d'acide chlorhydrique, dans une cloche courbe, ce dernier gaz est décomposé partiellement; il y a condensation de protochlorure de chrome blanc, de chlorure de tungstène marron, à des endroits différents de la cloche, et il se produit une assez grande quantité de méthane et d'hydrogène. D'après M. Moissan, l'addition de tungstène aux aciers chromés pourrait peut-être donner nais-

1. Moissan, *Comptes Rendus* (3 août 1903).

sance à ce carbure double et produire nécessairement dans ces aciers des propriétés nouvelles et spéciales.

M. Williams a préparé le *carbure double de fer et de tungstène*[1] en mélangeant 150 grammes d'acide tungstique, 250 grammes de fer et 80 grammes de coke de pétrole. On chauffe comme toujours ce mélange au four électrique dans un creuset de charbon, et l'on obtient après quelques minutes un culot parfaitement fondu. Après attaque par l'acide chlorhydrique, on obtient un résidu formé de deux carbures doubles de tungstène et de fer, du carbure simple CTu et de graphite. On sépare facilement les carbures doubles au moyen de l'aimant, ces composés étant très magnétiques; en faisant agir l'acide chlorhydrique bouillant, celui-ci les attaque, mais inégalement et amène le produit final à une composition contenant sensiblement 72 0/0 de tungstène et 23 0/0 de fer. L'analyse donne les résultats suivants :

	1	2	3	Théorie pour $2Fe^3C.3Tu^2C$
Tu	72	71,4	71,3	73,6
Fe	23,1	23,5	23,8	22,4
C.....	3,8	4,2	»	4,0
				100,0

En présence d'air humide, ce carbure double s'oxyde lentement; les acides sulfurique et nitrique le dissolvent rapidement; de même, la potasse, le chlorate, le nitrate, le carbonate et le bisulfate de potassium le décomposent avec facilité. Le soufre n'a sur lui aucune action; un courant d'hydrogène pur et sec chauffé au rouge ne l'altère pas; le chlore réagit et donne naissance à des chlorures de fer et de tungstène; le brome et l'iode l'attaquent également dans les mêmes conditions, mais plus lentement.

Les travaux de M. Williams ont montré que si l'on soumet à la température du four électrique un mélange d'acide tungstique, de fer et de charbon, le culot métallique que l'on obtient

1. Williams, *Comptes Rendus* (12 septembre 1898).

est de nature assez complexe : il renferme plusieurs composés doubles de tungstène et de fer, parmi lesquels se trouve le carbure défini par la formule $3Tu^2C.2Fe^3C$, que l'on a pu isoler et étudier.

Carbure de lithium. — Nous arrivons aux carbures de la seconde catégorie, à ceux qui se décomposent en présence de l'eau. L'un des plus curieux par ses propriétés est le carbure de lithium qui se prépare, en chauffant au four électrique, un mélange de charbon et de carbonate de lithine, dans les proportions indiquées par l'équation chimique suivante :

$$4C + CO^3Li^2 = C^2Li + 3CO.$$

Cette préparation au four électrique est plus délicate que celle des carbures précédents : lorsqu'on emploie des courants de faible intensité, la préparation est assez facile; mais, si l'expérience est de trop longue durée ou effectuée à une température trop élevée, le carbure que l'on obtient est décomposé en partie, et l'on ne possède alors finalement qu'une très faible quantité de ce composé.

Le carbure de lithium se présente sous forme d'une masse cristalline très transparente, ayant une densité de 1,65 à 18°; il se brise assez facilement et ne raye pas le verre. Il s'enflamme à la température ordinaire dans le chlore et le fluor et y brûle avec éclat en produisant du chlorure ou du fluorure de lithium; en chauffant légèrement, il brûle également avec incandescence dans les vapeurs de brome et d'iode; au-dessous du rouge sombre, il s'enflamme avec vivacité dans l'oxygène et dans les vapeurs de soufre et de sélénium; en brûlant dans la vapeur de phosphore, il donne un phosphure décomposable par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène phosphoré; l'arsenic entre en combinaison avec lui au rouge. Le chlorate, l'azotate et le permanganate de potassium l'oxydent à leur température de fusion, en produisant une belle incandescence; les acides concentrés ne l'attaquent que lentement, et la potasse fondue provoque sa décomposition avec un grand dégagement de chaleur. C'est un réducteur des plus énergiques.

Carbures alcalino-terreux. — Nous avons parlé précédemment des recherches de Vöhler, effectuées en 1862, sur la préparation de l'acétylène par le carbure de calcium. En 1892, M. Maquenne, en chauffant au four Perrot, dans une cornue en fer, un mélange de carbonate de baryte, de poudre de magnésium et de charbon de bois, a obtenu un produit formé par un mélange de carbure de baryum et de magnésie, suivant la réaction :

$$CO^3Ba + 3Mg + C = C^2Ba + 3MgO.$$

En 1893, M. Moissan, lors de ses premières recherches sur le four électrique, indiqua la formation du carbure de calcium par l'action du charbon sur la chaux. Nous renvoyons l'étude de ce corps si intéressant au chapitre suivant, qui lui a été réservé en raison de l'importance de ses applications; aussi n'en parlerons-nous point maintenant.

Le baryum et le strontium, qui prennent place à côté du calcium, peuvent aussi fournir facilement des carbures cristallisés dont les propriétés sont similaires. Le *carbure de baryum* s'obtient en remplissant le creuset de charbon du four électrique avec un mélange intime composé de 50 grammes de baryte anhydre et de 30 grammes de charbon de sucre[1]; on chauffe pendant un quart d'heure avec un courant de 350 ampères sous 70 volts et, lorsque le tout est refroidi, on obtient une masse noire se brisant avec facilité et présentant de grands cristaux lamellaires. On peut remplacer, dans cette préparation, la baryte par le carbonate de baryum; mais le rendement est un peu plus faible.

Le *carbure de strontium* se prépare tout à fait dans les mêmes conditions, en chauffant au four électrique le mélange de 120 grammes de strontiane et de 30 grammes de charbon de sucre ou de 150 grammes de carbonate de strontium et 50 grammes de charbon de sucre. Ce carbure a l'aspect d'une masse noire à cassure cristalline, dont les éléments constituants ont une teinte mordorée.

1. Moissan, *Comptes Rendus* (27 mars 1894).

Le carbure de baryum est le plus fusible des carbures alcalino-terreux ; il a pour densité 3,75 ; celle du carbure de strontium est de 3,19. Les hydracides réagissent assez énergiquement sur ces composés. En présence d'un hydracide gazeux, lorsque la température est suffisamment élevée, la réaction se fait même avec incandescence. L'oxygène agit de même, mais seulement à une température voisine de celle du ramollissement du verre ; avec le carbure de baryum, une vive incandescence se produit en même temps qu'il y a formation de baryte fondue. Le sélénium agit de même, donne naissance à un séléniure de carbone et à un séléniure alcalino-terreux ; à 1.200°, l'azote n'agit pas, mais le phosphore donne naissance, au rouge sombre, à un phosphure ; avec l'arsenic, la réaction est moins vive. Ces deux carbures répondent aux formules :

$$C^2Sr \qquad \text{et} \qquad C^2Ba,$$

et nous montrent que les métaux alcalino-terreux, calcium, baryum et strontium, s'unissent avec facilité au carbone à la température du four électrique pour former des carbures cristallisés.

M. Mourlot a également préparé les carbures alcalino-terreux en faisant agir le carbone sur les sulfures de ces métaux ; cette préparation a été faite au four électrique au moyen d'un courant de 1.000 ampères et 50 volts et elle se produit selon la réaction :

$$CaS + 2C = S + C^2Ca,$$

si l'on prend, par exemple, le cas du sulfure de calcium ; après dix minutes de chauffe, il ne reste que des traces le soufre et les produits correspondant à la formule C^2R.

Carbure de cérium. — Pour préparer ce carbure, on mélange intimement du bioxyde de cérium pur CeO^2 avec du charbon de sucre dans des proportions répondant à l'équation chimique :

$$CeO^2 + 4C = C^2Ce + 2CO,$$

et l'on effectue la réduction au four électrique à une température relativement basse ; l'oxyde fond tout d'abord, et il se produit ensuite un bouillonnement dû au dégagement de l'oxyde de carbone ; quand la matière est en fusion tranquille, on arrête la chauffe ; on peut ainsi préparer plus de 4 kilogrammes de carbure de cérium.

Ce carbure se présente sous forme d'une masse à cassure cristalline se délitant facilement à l'air, en produisant en même temps une odeur alliacée caractéristique rappelant celle de l'allylène. Sa densité est de 5,23. Le fluor ne l'attaque pas à froid ; mais, par une légère élévation de température, il se produit une vive incandescence avec dégagement de fluorure de cérium volatil. Dans l'oxygène, il brûle en donnant un résidu cristallin d'oxyde ; à la température de 600°, l'ammoniaque ne produit pas d'azoture. L'acide sulfurique à chaud donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

Carbures de lanthane, de néodyme et de praséodyme. — Le *carbure de lanthane* s'obtient au four électrique en mélangeant l'oxyde de lanthane avec du charbon de sucre finement pulvérisé dans les proportions suivantes :

Oxyde de lanthane	100
Charbon de sucre	80

On tasse le mélange dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités et l'on chauffe avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, pendant douze minutes. Le lingot obtenu possède une cassure cristalline de couleur plus claire que le carbure de cérium ; en examinant les fragments au microscope, on voit facilement qu'ils sont transparents et colorés en jaune ; leur densité est de 5,02, à 20°. Ils brûlent dans l'oxygène plus difficilement que le carbure de cérium ; cependant leur combustion s'effectue complètement au rouge. Chauffés au-dessous du rouge dans un courant de protoxyde ou de bioxyde d'azote, ils brûlent avec incandescence. La potasse les dissout facilement avec production d'hydrogène, et

les oxydants l'attaquent en fournissant un grand dégagement de chaleur.

Les *carbures de néodyme et de praséodyme*[1] se préparent en faisant agir la température du four électrique sur un mélange d'oxyde et de charbon de sucre. Le premier se produit en additionnant ce mélange d'essence de térébenthine en quantité aussi faible que possible et en comprimant le tout sous forme de petits cylindres ; le carbure que l'on obtient est à peu près pur; mais, si l'on chauffe trop longtemps, il attaque le creuset, dissout des quantités variables de carbone et adhère à la paroi.

Pour préparer le carbure de praséodyme, on effectue comme précédemment le mélange de l'oxyde PrO^2 et de charbon de sucre; en agissant de la même façon, on obtient un carbure différant peu, quant à ses propriétés, de celui de néodyme.

Ces deux carbures se présentent en cristaux ayant une coloration jaune assez foncée ; la densité de carbure de néodyme est 5,15 et celle du carbure de praséodyme de 5,10. Ils sont tous deux irréductibles par l'hydrogène à la température du rouge. Chauffés à 400° dans un rapide courant d'oxygène, ils s'oxydent complètement en produisant une belle incandescence; avec le carbure de néodyme, il reste un oxyde de couleur mauve et avec celui de praséodyme un oxyde noir. L'hydrogène sulfuré les attaque tous deux au rouge sans incandescence, avec formation de sulfure ; le gaz ammoniac réagit nettement à 1.200°. L'analyse de ces deux carbures à donné les résultats suivants :

CARBURE DE NÉODYME

	1	2	3	Théorie pour C^2Nd
Néodyme 0/0.....	84,24	85,73	85,90	85,68
Carbone.....	14,08	14,27	13,37	14,32

CARBURE DE PRASÉODYME

	1	2	3	Théorie pour C^2Pr
Praséodyme 0/0..	84,60	85,10	84,91	85,41
Carbone.....	14,40	13,79	14,29	14,58

1. Moissan, *Comptes Rendus* (15 octobre 1900).

Ces deux carbures possèdent donc des propriétés assez identiques.

Carbures de samarium, d'yttrium et de thorium. — M. Moissan a préparé *le carbure de samarium* en faisant agir, comme pour la préparation des carbures précédents, le carbone sur l'oxyde Sa^2O^3, réduit en poudre fine et aggloméré par pression. Après quatre minutes de chauffe au four électrique, on obtient un culot de carbure fondu. Ce composé possède un éclat plus métallique que les carbures de néodyme et de praséodyme ; les petits fragments, examinés au microscope, étaient transparents, colorés en jaune, et quelques parcelles présentaient des fragments hexagonaux bien nets : sa densité est de 5,86. Les acides et particulièrement l'acide sulfurique bouillant sont réduits par ce carbure : lorsqu'ils contiennent de l'eau, la décomposition est d'autant plus violente que la quantité d'eau est plus grande.

Le *carbure d'yttrium*, qui se prépare également au four électrique, se présente en lingots bien fondus, friables, présentant une cassure très nette; sa formule est C^2Y. Au microscope, on distingue nettement dans les lingots métalliques des cristaux transparents, jaunes, mélangés de graphite. Prise dans la benzine à 18°, la densité de ce carbure est de 4,13. M. Petterson, qui a préparé ce nouveau composé avant M. Moissan, indique 4,18.

Le fluor l'attaque à froid : il brûle dans le chlore, dans le brome et dans l'iode en vapeurs ; il en est de même dans l'oxygène ainsi que dans les vapeurs de soufre et de sélénium. Les acides concentrés ne l'attaquent qu'avec beaucoup de difficulté : l'acide sulfurique à froid ne produit aucun dégagement gazeux, tandis qu'à chaud il donne de l'acide sulfureux.

Le *carbure de thorium* pur C^2Th, que l'on prépare au four électrique en chauffant un mélange de thorine et de charbon, s'obtient en quatre minutes ; il possède un éclat cristallin et se clive facilement. Examiné au microscope, il paraît composé de petits cristaux jaunâtres et transparents, mélangés de quelques lamelles de graphite. Si on le chauffe légèrement, il brûle

dans l'oxygène avec un éclat merveilleux et éblouissant; chauffé dans la vapeur de soufre, il fournit de même une très belle incandescence et laisse un sulfure de couleur foncé attaquable par l'acide chlorhydrique. Dans le gaz ammoniac, au rouge sombre, il dégage de l'hydrogène, et le résidu, traité par la potasse en fusion, donne naissance à des vapeurs ammoniacales ; il se produit donc dans ce cas un azoture de thorium.

Les acides concentrés ont peu d'action sur lui, mais les acides étendus l'attaquent rapidement; la potasse, le nitrate et le chlorate de potassium en fusion le décomposent avec incandescence.

Carbure d'aluminium. — Avant les recherches de M. Moissan, on ne connaissait jusqu'ici aucun carbure d'aluminium : les recherches de M. Mallet avaient en effet établi que l'aluminium ne pouvait pas se combiner au carbone. Pour obtenir le carbure d'aluminium C^3Al^4 très bien cristallisé, on se sert du four électrique à tube que nous avons précédemment décrit : on place dans le tube de charbon des nacelles de même substance remplies d'aluminium, et le tube est traversé par un courant d'hydrogène [1] ; chaque nacelle contient de 15 à 20 grammes de métal. On chauffe, pendant cinq minutes, avec un courant de 300 ampères sous 65 volts, et, après refroidissement dans le courant d'hydrogène, on trouve les nacelles remplies d'une matière grisâtre, à aspect métallique, sur la surface de laquelle sont placées de petites sphères qui se sont formées par suite d'un rochage au moment de la solidification. En cassant le contenu de la nacelle, l'aluminium apparaît, pailleté de cristaux jaunes très brillants; pour pouvoir isoler le carbure de l'excès de métal, on sépare le culot en fragments pesant chacun 1 ou 2 grammes, et l'on attaque environ 3 grammes par l'acide chlorhydrique concentré.

Le carbure d'aluminium ainsi préparé se présente en beaux

1. Moissan, *Comptes Rendus* (2 juillet 1894).

cristaux jaunes, très transparents, dont quelques-uns atteignent 5 à 6 millimètres de diamètre ; d'autres ont la forme d'hexagones très réguliers d'une certaine épaisseur ; leur densité est de 2,36 ; la température la plus élevée que puisse fournir l'arc électrique les décompose. Le carbure d'aluminium est attaqué par le chlore au rouge sombre avec incandescence ; il y a formation de chlorure, et il reste un carbone amorphe qui a conservé la forme des cristaux primitifs ; à la température ordinaire, le brome est sans action sur lui ; mais, vers 700°, il se produit une vive incandescence avec formation de bromure et résidu de carbone ; l'iode n'a aucune action sur ce carbure au rouge vif. Tandis que l'oxygène n'attaque le carbure d'aluminium que superficiellement, par suite de la formation d'une gaîne protectrice, le soufre l'attaque au contraire au rouge sombre avec un grand dégagement de chaleur et formation de sulfure d'aluminium et de sulfure de carbone.

Mélangé avec du permanganate sec et chauffé modérément, il produit une belle incandescence, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'alumine suivant la réaction :

$$C^3Al^4 + 12O = 2Al^2O^3 + 3CO^2.$$

La potasse en fusion l'attaque avec vivacité vers 300°, tandis que les carbonates alcalins ne produisent au rouge qu'une décomposition incomplète.

Au lieu de préparer ce carbure par l'union directe du carbone et de l'aluminium, comme nous venons de l'indiquer, on peut agir d'une autre façon, en décomposant l'alumine par le carbure de calcium, au four électrique ; on obtient un culot fondu présentant une cassure cristalline très nette ; dans la masse fondue, on peut distinguer facilement à l'œil nu de grandes lamelles jaunes de carbure C^3Al^4, mélangés de cristaux de carbure de calcium. Comme dans toutes les réactions de ce genre, où le carbure de calcium agit comme réducteur, il y a formation de chaux, laquelle est ramenée à l'état de carbure par le charbon du creuset.

Carbure de glucinium. — Jusqu'à ces dernières années, la glucine avait été considérée comme irréductible par le charbon. M. Lebeau a pu, en suivant les méthodes de recherches de M. Moissan, effectuer la réduction de cet oxyde au moyen d'une source calorifique intense. Il a d'abord préparé la glucine en retirant celle-ci de l'émeraude[1]; en chauffant ensuite au four électrique cet oxyde de glucinium avec du charbon, il a pu obtenir un carbure défini dans les conditions suivantes : la glucine pure était intimement mélangée avec la moitié de son poids de charbon de sucre, et le mélange ainsi préparé était aggloméré avec un peu d'huile et comprimé sous forme de petits cylindres qui étaient soumis à une calcination, puis disposés dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités.

En employant un courant de 950 ampères et 40 volts pendant dix minutes environ, on trouve à l'intérieur du tube, lorsque l'opération est bien conduite, une masse fondue à cassure cristalline, de coloration rougeâtre : ce produit est formé de carbure de glucinium ne renfermant, comme impureté, qu'une faible quantité de graphite. Ce carbure a une densité de 1,9 à 15°, et raye facilement le quartz ; ses propriétés chimiques le rapprochent beaucoup du carbure d'aluminium. Le chlore l'attaque facilement au rouge sombre avec incandescence ; le brome réagit à une température un peu plus élevée ; mais l'iode est sans action vers 800°. L'oxygène pur l'oxyde superficiellement au rouge sombre avec formation de glucine, ce qui empêche l'oxydation de devenir plus profonde ; la vapeur de soufre réagit à une température un peu inférieure à 1.000°, tandis que le phosphore et l'azote ne semblent exercer aucune action au rouge sombre.

En prenant comme poids atomique du glucinium le nombre 13,8 déterminé par Nilson et Petterson, M. Lebeau a attribué à ce carbone de glucinium la formule C^3Gl^4 ; il n'a pu établir l'existence de composés plus riches en carbone ; en effet, en

1. Lebeau, *Sur un carbure de glucinium* (*Comptes Rendus*, 7 octobre 1895).

ajoutant un grand excès de charbon au mélange, le carbone a toujours été retrouvé sous forme de graphite, c'est-à-dire non combiné. L'acide fluorhydrique attaque le carbure de glucinium avec une vive incandescence au-dessous du rouge en formant un fluorure de glucinium fondu anhydre et en laissant un résidu de charbon; l'acide chlorhydrique agit moins énergiquement et produit un dégagement d'hydrogène pur avec formation d'un sublimé de chlorure ; l'acide sulfurique concentré et bouillant est réduit par ce carbure et dégage de l'acide sulfureux. La potasse fondue le détruit avec une vive incandescence. Le permanganate de potasse et l'oxyde puce de plomb l'oxydent énergiquement, tandis que le nitrate et le chlorate de potassium ne produisent aucune réaction.

Carbures de manganèse et d'uranium. — Pour obtenir le carbure de manganèse au four électrique, M. Moissan a chauffé un mélange de charbon de sucre et d'oxyde salin pur Mn^3O^4, dans les proportions suivantes : charbon de sucre 50, oxyde de manganèse, 200. La réduction est presque immédiate si l'on emploie un courant puissant (900 ampères sous 50 volts). Ce carbure avait été déjà signalé par MM. Troost et Hautefeuille dans les fontes manganésifères. On peut également le préparer par réduction comme quelques-uns de ce qui précède, par l'action du carbure de calcium sur l'oxyde salin Mn^3O^4 ; il se présente alors dans ce cas sous forme de globules fondus disséminés dans du carbure de calcium en fusion.

Le carbure de manganèse se délite à l'air, lorsqu'on l'y abandonne pendant quelques jours ; sa densité est 6,89 à 17°; le fluor l'attaque à froid et le chlore à une température peu élevée ; légèrement chauffé, il brûle dans l'oxygène ainsi que dans le protoxyde et dans le bioxyde d'azote ; le gaz ammoniac réagit sur lui au rouge sombre en formant un azoture de manganèse avec mise en liberté d'hydrogène. Les acides étendus l'attaquent facilement; au-dessous du rouge sombre, l'acide chlorhydrique gazeux donne du chlorure de manganèse,

avec dégagement d'hydrogène entraînant une faible quantité de gaz carburés.

Le *carbure d'uranium* C^3Ur^2 se prépare en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde vert d'uranium et de charbon de sucre finement divisé. Ce mélange, composé de 500 grammes d'oxyde et de 60 grammes de charbon, est placé dans un creuset de charbon et chauffé pendant dix minutes; après la chauffe, on a dans le creuset un carbure d'uranium liquide qu'on laisse se solidifier et se refroidir dans le four électrique. Ce carbure se présente sous forme de fragments assez denses (densité = 11,28 à 18°), d'une couleur rappelant celle du bismuth; examinés au microscope, les cristaux réfléchissent vivement la lumière; ils ne sont pas très durs, car ils ne rayent pas le corindon; frappés avec un corps dur, ils donnent, comme le métal dont ils dérivent, de brillantes étincelles. Pulvérisés dans un mortier d'agate sans précaution, ils s'enflamment et leur combustion se continue d'elle-même. Ils brûlent avec éclat dans l'oxygène et dans la vapeur de soufre; attaqué par l'iode, le carbure d'uranium fournit une masse agglomérée peu volatile, soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une teinte verte. L'hydrogène sulfuré fournit à la température de 600° environ un sulfure d'uranium. A 300°, le carbure d'uranium devient incandescent dans le bioxyde d'azote et laisse un résidu noir de composition assez complexe.

Fours électriques de Bullier pour la préparation industrielle des carbures métalliques. — Les fours construits par ce chimiste sont destinés à obtenir la fusion des matières premières à des températures élevées, en plaçant l'arc voltaïque au milieu même du mélange de charbon et du composé métallique dont on veut obtenir le carbure. Les figures 95, 96 et 97 représentant deux types de ces fours; les figures 95 et 96 sont relatives à un four dont la sole est horizontale, et la figure 97 à un four dont la sole est inclinée.

Ces types de four, dont la section est carrée[1], sont constitués

1. De Perrodil, *le Carbure de calcium et l'Acétylène*, p. 209.

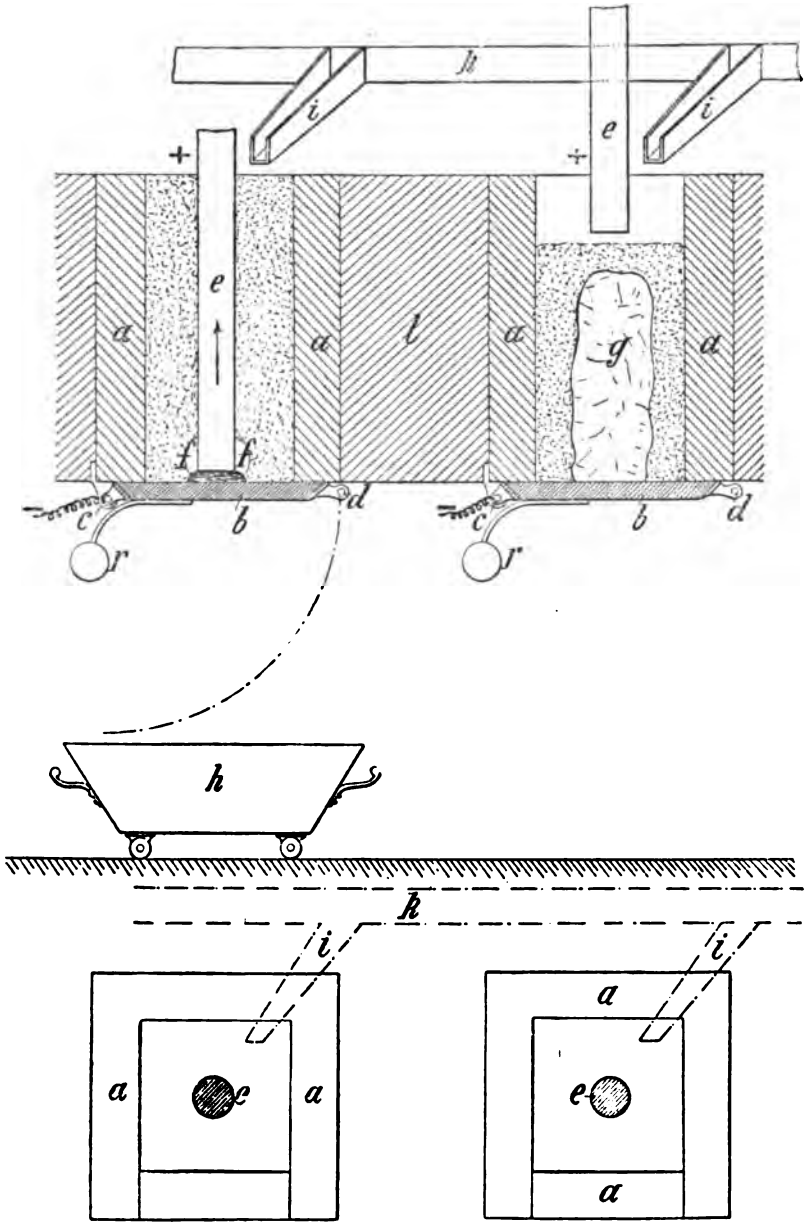


Fig. 95 et 96. — Fours Bullier pour la préparation industrielle des carbures métalliques (coupes verticale et horizontale des fours).

par des murs *a* formés de briques en matière réfractaire, telle que la magnésie, la chaux ou le carbonate de chaux. La sole, qui est en métal, en charbon ou en toute autre substance conductrice, est mobile autour du point *c* et maintenue en place pendant l'opération par un contrepoids *r* et par une fermeture *d*. Cette sole constitue l'un des pôles de l'appareil, et elle est reliée au pôle négatif d'une source d'énergie électrique. L'anode est constituée par une baguette ou un cylindre de charbon *e* en communication avec le fil positif de la source d'énergie électrique ; ce charbon plonge dans le mélange des matières où la réaction doit s'effectuer.

Au commencement de l'opération on rapproche le charbon mobile *e* de la sole *b* pour amorcer l'arc ; celui-ci fait aussitôt fondre le mélange qui l'entoure, et l'arc continue, au cours de l'opération, à jaillir entre *e* et le bain en fusion. Au fur et à mesure que la réaction s'opère, il se produit autour de *e* une cavité *f*, dans laquelle se répand le carbure fondu ; on relève alors progressivement le charbon et la quantité de carbure augmente continuellement. La chambre de réaction est du reste alimentée d'une façon continue grâce à ses parois, constituées par un mélange de matières finement divisées. Cette façon d'opérer permet d'utiliser toute la chaleur produite par l'arc, car les réactions s'opèrent dans un espace très restreint, non en contact avec l'extérieur ; les parois intérieures du four, étant constituées par des oxydes mélangés de charbon, forment par suite une substance non conductrice qui ne peut produire que d'heureux résultats.

Les matières à traiter arrivent par des gouttières *i* branchées sur un collecteur K. Dès qu'on a vidé le four, il suffit d'en refermer le fond, de descendre le charbon *e*, de recharger à nouveau et de mettre en marche une nouvelle opération. Quand une opération est complètement terminée, on rompt le circuit électrique, et le four contient un bloc de carbure *g*. En faisant alors basculer le fond *b*, toute la partie solide de carbure, de même que la matière qui n'est pas entrée en réaction, tombent dans un wagonnet *h* pour être transportées

dans un atelier où l'on opère la séparation du carbure et de la matière non traitée. On peut appliquer contre chaque four une couche de magnésie pulvérisée ou de chaux pour former une sorte de revêtement ignifuge *l*. Lorsque le fond du four est

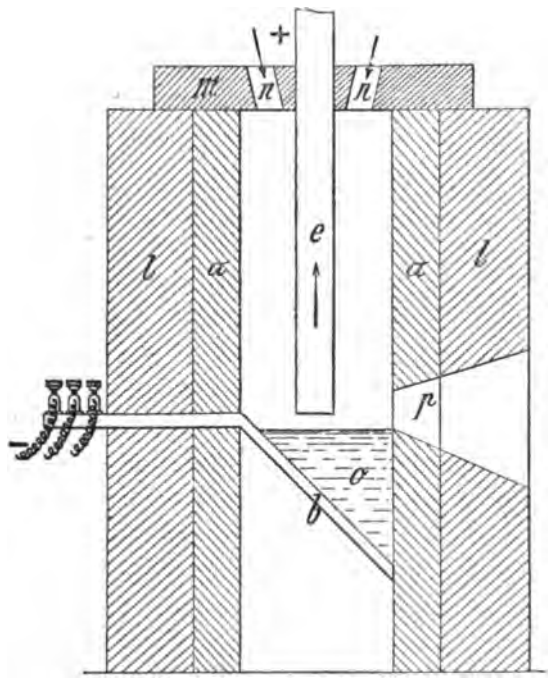


FIG. 97. — Four Bullier à sole inclinée.

fixe, la matière traitée qu'il contient peut en être retirée après l'opération en enlevant une de ses parois.

Le type de four représenté par la figure 97, dans lequel le fond est incliné, est constitué comme le précédent par des murs en matière réfractaire : chaux, magnésie ou carbonate de chaux avec revêtement de même matière ; le fond *b* relié au pôle négatif de la dynamo est constitué par une plaque conductrice en métal ou en charbon ; le couvercle *m* en substance réfractaire est muni d'orifices *n* destinés à l'introduction de la matière à traiter et livre passage au charbon *e* relié au pôle

positif de la dynamo; avec ce dispositif, la partie inférieure du four forme une chambre *o*, munie d'un trou de coulée *p* permettant d'évacuer le carbure fondu.

Action de quelques carbures sur l'eau froide. — Dans l'exposé des propriétés des carbures de la seconde catégorie, nous avons laissé volontairement de côté l'action chimique exercée par des carbures sur l'eau à la température ordinaire; mais ce n'est que pour l'étudier plus en détail, par suite de l'intérêt qu'elle peut causer non seulement en chimie, mais en géologie. En effet, en agissant sur l'eau, ces carbures métalliques donnent naissance à des carbures d'hydrogène gazeux ou liquides qui diffèrent selon le carbure métallique envisagé. Ainsi les carbures alcalino-terreux ne produisent que de l'acétylène; le carbure d'aluminium fournit un dégagement de formène :

$$12H^2O + C^3Al^4 = 3CH^4 + 2[Al^2(OH)^6];$$

il en est de même d'autres carbures qui ne fournissent que ce gaz. Au contraire, certains carbures, tels que le carbure de cérium, fournissent un mélange d'acétylène, d'éthylène et de méthane. Le carbure de manganèse produit un dégagement de méthane et d'hydrogène :

$$6H^2O + 6Mn^3 = CH^4 + 2H + 3MnO^2H^2.$$

Le carbure d'uranium, qui est le plus intéressant parmi eux, fournit un mélange gazeux complexe renfermant tout à la fois de l'*acétylène* C^2H^2, de l'*éthylène* C^2H^4, du *méthane* CH^4 et de l'*hydrogène* H; il en est de même du carbure de thorium. Pour le carbure d'uranium en particulier, M. Moissan a remarqué que si l'on additionne le carbone total des divers carbures gazeux produits, il manque près des trois quarts du carbone contenu dans le carbure d'uranium qui a servi à l'expérience; mais ce carbone, nous le retrouvons dans l'eau qui a servi à la décomposition, sous forme de carbures liquides et solides.

Cette réaction est donc des plus curieuses, et elle peut sem-

bler intéressante pour les géologues ; les dégagements de formène ou méthane, qui durent depuis plusieurs siècles, peuvent très bien être expliqués par l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium ; une réaction du même genre peut expliquer également la formation des carbures liquides et ajouter de nouvelles idées aux théories relatives à la formation des pétroles.

En partant de 4 kilogrammes de carbure d'uranium, M. Moissan a pu obtenir dans une seule expérience, après décomposition par l'eau, plus de 100 *grammes* de carbures liquides. « Le mélange ainsi obtenu est formé en grande partie de carbures éthyléniques et, en petite quantité, de carbures acétyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaires, ce qui nous amène à penser que, quand la décomposition se fera à une température plus élevée, il ne se produira que des carbures saturés analogues aux pétroles. »

En outre, nous savons que les carbures d'hydrogène sont les points de départ de toute la chimie organique ; la préparation des carbures métalliques au four électrique et leur action sur l'eau nous montre le lien intime qui lie la chimie minérale à la chimie des composés du carbone.

Dissociation de certains carbures métalliques dans le four électrique. — On peut se demander, après les résultats intéressants auxquels sont arrivés M. Moissan et quelques autres chimistes sur la préparation d'un grand nombre de carbures métalliques au four électrique, pourquoi certains carbures, tels que ceux de sodium, de potassium, de magnésium, ne peuvent pas prendre naissance au four électrique.

Si l'on chauffe au four électrique un mélange de carbonate de potassium et de charbon ($2C + CO^3K^2$) avec un courant de 900 ampères sous 45 volts, on obtient un résidu pulvérulent et noirâtre formé de carbone presque pur, renfermant une très minime quantité de potassium métallique et ne produisant aucun dégagement gazeux au contact de l'eau ; dans cette

expérience, le carbure de potassium ne s'est donc pas formé. De même la réduction du carbonate de sodium par le charbon sous l'action d'un courant intense (1.000 ampères et 70 volts) ne donne pas de carbure; au contraire, si l'on chauffe dans un creuset fermé, placé à l'intérieur d'un tube de charbon, un mélange de soude et de charbon de sucre avec un courant de moindre intensité (350 ampères et 45 volts), on obtient une poudre noire donnant au contact de l'eau une faible quantité de gaz acétylène.

Si l'on chauffe de même au four électrique, pendant six minutes, du carbure de magnésium préparé par réaction purement chimique avec un courant de 600 ampères sous 60 volts, on obtient, après refroidissement, une matière noirâtre ne donnant aucun dégagement gazeux au contact de l'eau ; le carbure de magnésium a été complètement décomposé par la haute température de l'arc.

M. Moissan a fait remarquer que, dans la préparation du carbure de lithium, il ne faut chauffer que dix minutes au plus avec un courant de 350 ampères sous 50 volts, sous peine d'obtenir uniquement comme produit final un résidu de graphite au lieu du carbure; d'un autre côté, un certain nombre d'expériences ont démontré que, dans le four électrique, le carbure de calcium peut être décomposé si l'on emploie des courants d'une grande intensité ; voici ce qu'en dit M. Moissan :

« 1° Lorsque nous avons préparé de petites quantités de carbure de calcium avec des courants de 1.200 ampères sous 60 volts, il nous est arrivé, si l'expérience dure dix minutes, d'obtenir un résidu formé de graphite pulvérulent, ne contenant plus que des traces de carbure de calcium. Il n'y a pas eu volatilisation du composé, car le carbone en poudre est resté dans le creuset. Il est plus vraisemblable de penser que l'on se trouve en présence d'une dissociation du carbure, le calcium distillant avec facilité et le carbone pulvérulent restant comme résidu;

« 2° Dans des expériences faites au moyen du tube froid de Deville, et qui avait pour but d'étudier la condensation de la vapeur de carbone, nous n'avons jamais obtenu de condensation de carbure de calcium. Si l'on chauffe en effet, dans le four

électrique, du carbure de calcium fondu, on ne trouve sur le tube de cuivre, traversé par un courant d'eau froide, que de la poussière de graphite, de la chaux pulvérulente et du calcium ; ce dernier, au contact de l'eau, dégage de l'hydrogène dont la pureté a été vérifiée par une analyse eudiométrique. »

Ces expériences nous montre que les carbures de sodium, de potassium, de lithium, de calcium se dissocient à une température plus ou moins élevée ; le carbure de magnésium, le carbure de manganèse sont dans le même cas.

MM. Gin et Leleux, qui ont signalé ce phénomène pour les carbures de calcium, de baryum et de manganèse, ont cherché à obtenir une température très élevée en employant un cou-

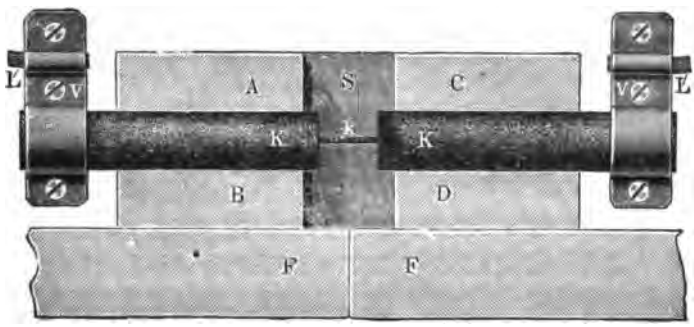


Fig. 98. — Four Borchers pour la préparation des carbures métalliques.

rant ayant une intensité de 1.600 ampères et un voltage de 35 volts, les électrodes ayant un diamètre de 11^{cm},3 ; dans ces conditions, ils ont nettement constaté la dissociation des *carbures de baryum, de manganèse* et la volatilisation du métal avec dépôt résiduel de coke ; avec le carbure de manganèse, il se forme une oxydation des vapeurs métalliques qui, au contact de l'air, produisent une fumée rousse. MM. Gin et Leleux concluent de ces expériences que ces trois carbures de calcium, de baryum et de manganèse ne peuvent être volatilisés à l'état combiné ; ils sont dissociables aux températures élevées du four électrique, et leur température de dissociation est inférieure à celle de la volatilisation du carbone. Les expériences de M. Moissan montrent d'un autre côté que les carbures de

potassium, de sodium et de magnésium ne peuvent être obtenus à la température du four électrique par suite de leur facile dissociation.

Four Borchers pour la préparation des carbures métalliques. — Dans ses expériences sur la réduction des oxydes métalliques réfractaires par le carbone, Borchers s'est servi de l'appareil représenté par la figure 98. Ce four se compose de deux baguettes de charbon K d'un diamètre de 40 millimètres, entre lesquelles est disposée une autre baguette *k* de même substance, mais dont le diamètre n'est que de 4 millimètres. Les deux grosses baguettes sont disposées entre des briques réfractaires A, B, C, D, lesquelles sont munies à cet effet d'une cavité semi-cylindrique. Au moyen de pinces V, on met en communication les charbons K avec les câbles L′ amenant le courant de la dynamo.

« Après avoir établi ce dispositif de chauffage simple sur un support en briques réfractaires F et l'avoir fermé de chaque côté au moyen de briques S, on remplit la cavité produite autour de la baguette de charbon K avec le mélange d'oxyde et de charbon, et l'on fait immédiatement passer le courant. Un dégagement d'oxyde de carbone se manifeste aussitôt. Au bout de quelques minutes, toute la masse qui se trouve entre les baguettes K, K est transformée en carbure. La partie du mélange restée non réduite sert à empêcher l'accès de l'air et l'altération de la pureté du produit de la réduction par les parois du four. La masse agglomérée ou fondue, retirée du four après le refroidissement, dégage, avec une très grande vivacité, lorsqu'on la projette dans de l'eau, de l'acétylène et d'autres hydrocarbures. »

Cet appareil, qui est d'une extrême simplicité, a servi au professeur Borchers pour réaliser un grand nombre d'expériences sur la préparation des carbures métalliques, et a reçu différentes modifications qui ont permis de l'utiliser sur une plus grande échelle.

CHAPITRE VII

LE CARBURE DE CALCIUM ET L'ACÉTYLÈNE

Premières recherches sur le carbure de calcium. — Travaux de M. Moissan effectués au four électrique. — Propriétés du carbure de calcium. — Action de l'eau. — Emploi du carbure de calcium pour préparer l'alcool absolu. — Pouvoir réducteur du carbure de calcium. — Impuretés du carbure de calcium industriel. — Applications du carbure de calcium. — L'acétylène. — Propriétés et liquéfaction de l'acétylène. — Solubilité de l'acétylène dans l'acétone. — Acétylène dissous. — Noir d'acétylène. — Acétylénomètre.

Premières recherches sur le carbure de calcium. — Nous avons vu dans le chapitre précédent comment ont été découverts la plupart des carbures métalliques, et nous avons indiqué sommairement les principales recherches effectuées sur ces corps avant l'invention du four électrique; le carbure de calcium qui, à lui seul, fait l'objet du présent chapitre, a attiré plus que tous les autres l'attention des savants et des industriels par ses propriétés intéressantes et son mode de préparation très simple.

Remarquons tout d'abord que, dès 1839, un chimiste anglais, Hare, annonça avoir obtenu un carbure de calcium en chauffant sous l'action d'un arc fourni par la pile électrique un mélange de sucre et de carbonate, d'oxyde ou de nitrate de calcium; ce corps qui, d'après lui, était bon conducteur de l'électricité, possédait l'aspect de la mine de plomb et était inattaquable par les acides chlorhydrique et acétique; Hare n'en a pas donné l'analyse; il est du reste à remarquer que les propriétés de ce produit le rapprochent davantage du graphite que du carbure de calcium.

Vers 1862, Wœhler, chimiste allemand, indiqua la première réaction pouvant produire du carbure de calcium. En fondant dans un creuset l'alliage de calcium et de zinc au contact du charbon, il obtint une masse pulvérulente noirâtre renfermant un excès de charbon et qui, en présence de l'eau, dégageait un mélange de différents gaz, parmi lesquels Wœhler signale l'acétylène : l'analyse complète du mélange gazeux n'a pas été faite, et la formule ni la densité du corps obtenu n'ont été données.

Un an plus tard, Travers, en Angleterre, réussit à obtenir un produit contenant 16 0/0 de carbure de calcium en mélangeant du chlorure de calcium avec du charbon en poudre et du sodium métallique, le tout étant chauffé pendant une demi-heure environ.

En 1880, le savant allemand Borchers prépara au four électrique le carbure de calcium; mais le produit qu'il a obtenu n'était pas bien défini.

Ces recherches nous montrent que, bien qu'un certain nombre de travaux contradictoires, du reste, aient été déjà publiés sur la question du carbure de calcium, aucun n'a abouti jusque-là à un heureux résultat : l'incertitude plane sur la véritable nature des produits obtenus et la plupart d'entre eux ne présentent pas assez les caractères du carbure de calcium pour pouvoir être identifiés à ce corps. Ce n'est que depuis les recherches de M. Moissan qu'on a pu être définitivement fixé sur le mode de formation et la nature même de cette substance.

Travaux de M. Moissan effectués au four électrique. — C'est M. Moissan qui, le premier, a obtenu un carbure de calcium défini et cristallisé en soumettant à la température de l'arc électrique un mélange d'oxyde de calcium et de charbon. Dès le début de ses recherches sur le four électrique, ce savant, en étudiant la fusion et la volatilisation de la chaux, avait déjà remarqué la formation de ce composé : « Si la température atteint 3.000°, écrivait-il en 1892, la matière même du four, la chaux vive, fond et coule comme de l'eau. A cette

température, le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium, et le métal se dégage en abondance : il s'unit avec facilité au charbon des électrodes pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir. » C'est donc dans cette note que M. Moissan indiquait nettement pour la première fois la formation de ce corps au four électrique par l'action du charbon sous l'oxyde de calcium.

Pour le préparer plus commodément, on fait un mélange intime de 120 grammes de chaux de marbre et de 70 grammes de charbon de sucre ; puis on place une partie de ce mélange dans le creuset placé à l'intérieur du four électrique, et l'on chauffe, pendant un quart d'heure environ, avec un courant de 350 ampères sous 70 volts. Le carbure que l'on obtient dans ces conditions répond à la formule chimique C^2Ca, d'après l'équation :

$$CaO + C^2 = C^2Ca + CO.$$

On peut substituer à la chaux le carbonate de chaux dans le mélange; mais ce procédé est moins avantageux, à cause du plus grand volume des substances employées.

La réaction chimique qui se passe alors dans ce cas est la suivante :

$$CO^3Ca + 4C = C^2Ca + 3CO.$$

Le produit que l'on obtient dans ces deux expériences possède le même aspect : c'est, au dire de M. Moissan, une masse noire, homogène, qui a été fondue et qui a pris très exactement la forme du creuset. A l'Exposition de 1900, ce savant avait exposé du carbure de calcium préparé dans le four électrique et aussi un autre produit qui, bien que n'étant pas de formation électrothermique, présente de l'intérêt : le carbure de calcium obtenu par l'action de l'acétylène C^2H^2 sur l'alliage calcium-ammonium.

Propriétés physiques du carbure de calcium. — Au moment de sa formation au four électrique, le carbure de calcium est liquide; en se refroidissant, il cristallise, et son

aspect rappelle celui du coke (*fig.* 99 et 100); sa dureté est voisine de celle du granit; sa densité, prise dans la benzine à la température de 18°, est de 2,22; il est insoluble dans tous les réactifs : dans le sulfure de carbone, dans le pétrole et dans la benzine.

La coloration mordorée et l'apparence marron grisâtre que présente le carbure de calcium industriel ne sont dues qu'à une impureté, car, ainsi que l'a montré M. Moissan, ce corps

Fig. 99. — Échantillons de carbure de calcium.

est complètement transparent lorsqu'il ne contient pas de traces de fer; ce fait a été mis en évidence par les expériences suivantes : lorsqu'on met en contact du calcium métallique, une certaine quantité de carbone amorphe pur et que l'on chauffe le mélange dans un creuset de porcelaine au moyen de la flamme d'une lampe à alcool, on obtient un carbure de calcium blanc décomposable par l'eau froide avec formation de chaux hydratée et dégagement d'acétylène; ce carbure, examiné au microscope, est formé d'un amas de cristaux complètement transparents.

De même, si l'on chauffe dans une brasque de carbone amorphe pur l'hydrure de calcium CaH^2 préparé par union directe du calcium et de l'hydrogène, on obtient du carbure de calcium blanc qui, examiné en lamelles minces, est entière-

ment transparent. On obtient le même résultat avec l'azoture de calcium cristallisé Az^2Ca^3 ; l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium [C^2Ca, C^2H^2, $4AzH^3$], obtenu à 60° par l'action de l'acétylène sur le calcium-ammonium, laisse, par décomposition totale, du carbure de calcium qui, au microscope, présente toujours la même transparence.

L'expérience suivante est la plus intéressante : on prend ce

Fig. 100. — Échantillons de carbure de calcium.

carbure de calcium pur, et on le mélange avec de l'oxyde de fer, en très petite quantité ; puis on fait refondre le tout au four électrique dans un creuset de graphite pur. Après refroidissement, on obtient un carbure de calcium ayant un aspect tout à fait semblable à celui que l'on prépare dans l'industrie. On peut donc conclure de ces expériences que le carbure de calcium absolument pur est transparent et que son apparence marron et mordorée doit être attribuée à la présence du fer, étant donné qu'une trace de ce métal peut produire cette coloration.

Propriétés chimiques. — M. Moissan a étudié de quelle façon se comportait le carbure de calcium vis-à-vis d'un certain nombre de corps. Parmi les métalloïdes, l'hydrogène ne produit aucune réaction ni à froid ni à chaud. Le chlore sec

est sans action à froid ; mais, à la température de 245°, le carbure devient incandescent dans une atmosphère de ce gaz, avec formation de charbon et de chlorure de calcium; le brome réagit à 350°, et la vapeur d'iode décompose ce carbure avec incandescence à 305°.

Dans le gaz oxygène, le carbure de calcium brûle au rouge sombre en donnant naissance à du carbonate de calcium. Dans la vapeur de soufre, l'incandescence se produit vers 500° avec formation de sulfure de calcium et de sulfure de carbone suivant la réaction :

$$C^2Ca + 5S = CaS + 2CS^2.$$

L'azote pur et sec ne réagit pas, même à la température de 1.200°. La vapeur de phosphore au rouge transforme le carbure de calcium en phosphure sans incandescence ; la vapeur d'arsenic, au contraire, réagit avec un grand dégagement de chaleur, en donnant naissance à de l'arséniure de calcium. Au rouge blanc, le bore et le silicium n'ont aucune action sur lui.

Quant à son action sur les métaux, il est à remarquer qu'en général elle est nulle. Il n'est pas décomposé par le sodium et le magnésium à une température voisine de celle du ramollissement du verre. Avec le fer, il n'y a aucune action au rouge sombre; mais, à haute température, il se forme un alliage carburé de calcium et de fer; au rouge, l'antimoine fournit un alliage à texture cristalline contenant du calcium, tandis que l'étain n'a aucune action sur lui.

Action de l'eau. — La réaction qui a lieu en présence de l'eau est certainement la plus curieuse du carbure de calcium : dans une éprouvette remplie de mercure, faisons passer un fragment de carbure, puis ajoutons une petite quantité d'eau ; il se produit aussitôt un vif dégagement de gaz, qui ne s'arrête que lorsque tout le carbure est décomposé, et il reste dans le liquide de la chaux en suspension. Ce gaz est de l'acétylène absolument pur et entièrement absorbable par le sous-chlorure de cuivre ammoniacal. Cette décomposition se produit

avec dégagement de chaleur, mais sans cependant aller jusqu'à l'incandescence; elle s'effectue suivant la réaction :

$$C^2Ca + H^2O = C^2H^2 + CaO.$$

Au rouge sombre, la vapeur d'eau n'agit que très faiblement sur le carbure; en effet, celui-ci se recouvre presque aussitôt d'une couche de charbon et de carbonate qui limite l'action de la vapeur : le dégagement gazeux, formé principalement d'acétylène et d'hydrogène, est alors beaucoup plus lent.

Emploi du carbure de calcium pour préparer l'alcool absolu. — M. P. Yvon a démontré que, lorsqu'on met du carbure de calcium grossièrement pulvérisé en contact avec de l'alcool riche à 90 0/0 et à 95 0/0, le carbure est assez vivement attaqué, et il se dégage de l'acétylène tant que l'alcool renferme encore de l'eau. On peut donc se rendre compte, à l'aide du carbure de calcium, si un alcool est anhydre : il suffit de placer dans un tube parfaitement desséché une faible quantité d'alcool et d'y projeter 1 gramme environ de carbure pulvérisé; si l'on ne voit aucune bulle de gaz se dégager, et si le liquide ne perd pas sa transparence par l'agitation, c'est que l'alcool est absolu; si, au contraire, il y a un dégagement de gaz et si le liquide se trouble (par formation d'hydrate de chaux, CaO^2H^2), c'est que l'alcool contient de l'eau.

Il est donc facile, en utilisant cette remarque, de préparer de l'alcool absolu : pour cela on place dans un flacon de l'alcool à 90° ou de préférence à 95° avec le quart de son poids de carbure de calcium grossièrement pulvérisé; le dégagement gazeux, qui est d'abord assez vif, se ralentit ensuite; après agitations fréquentes pendant deux ou trois heures, on laisse reposer le tout pendant douze heures. Lorsqu'on s'est assuré que l'agitation ne produit plus aucun dégagement de gaz, on transvase le mélange dans un appareil à distiller et l'on effectue la séparation de l'alcool, en mettant à part les premières portions recueillies qui renferment une petite quantité d'acétylène entré en dissolution. On doit conduire le plus loin pos-

sible du foyer les premières vapeurs dégagées, car elles sont formées d'un mélange d'acétylène et d'alcool. D'après M. P. Yvon, l'alcool condensé est anhydre, si l'expérience a été soigneusement conduite.

Le carbure de calcium est donc un réactif très sensible de la pureté de l'alcool ou de la présence de l'eau dans ce dernier ; il permet d'obtenir de l'alcool absolu avec de l'alcool à 90° ou à 95°, après une ou deux distillations.

Action des acides et des oxydants. — Les acides réagissent sur le carbure de calcium, principalement s'ils sont étendus. L'acide sulfurique fumant produit un dégagement gazeux assez lent, et le gaz semble être absorbé en grande partie ; l'acide sulfurique ordinaire produit une décomposition beaucoup plus vive, et prend une odeur d'aldéhyde très accentuée.

Avec l'acide nitrique fumant, il ne se produit aucune action à froid, et l'attaque se fait à peine sentir même à l'ébullition ; lorsqu'il est très étendu, il y a dégagement de gaz acétylène. L'acide iodhydrique très étendu fournit aussi un dégagement d'acétylène pur ; la même réaction se produit avec une solution d'acide chlorhydrique. Si, au contraire, on chauffe le carbure avec le gaz chlorhydrique sec, il se produit au rouge vif une incandescence marquée et un dégagement gazeux très riche en hydrogène.

Certains oxydants agissent avec une grande énergie et une grande facilité sur ce composé. L'acide chromique fondu devient incandescent au contact du carbure de calcium en dégageant de l'acide carbonique[1]. La solution d'acide chromique ne dégage du carbure que de l'acétylène. Le chlorate et l'azotate de potassium en fusion ne semblent pas attaquer sensiblement ce corps. Il faut les porter au rouge pour que la décomposition ait lieu avec incandescence et formation de carbonate de calcium. L'oxyde et le bioxyde de plomb l'attaquent au-dessous du rouge sombre, et le plomb métallique provenant de la réduction renferme du calcium.

1. Moissan, *Comptes Rendus* (5 mars 1894).

Actions chimiques diverses. — Si l'on broie du carbure de calcium avec du fluorure de plomb, à la température ordinaire, le carbure devient incandescent. Chauffé en tube scellé avec l'alcool anhydre à 180°, il fournit de l'acétylène et de l'éthylate de calcium :

$$2\ [C^2H^5OH] + C^2Ca = C^2H^2 + (C^2H^5O)\ Ca.$$

En somme, lorsque la température est suffisamment élevée, le calcium métallique ou ses composés peuvent former, avec facilité, au contact du carbone, un carbure de formule C^2Ca. Comme l'a montré M. Moissan, cette réaction peut présenter quelque intérêt en géologie : on peut admettre en effet que dans les premières périodes géologiques, le carbone du règne végétal et du règne animal existaient sous forme de carbures. « La grande quantité de calcium répandue à la surface du sol, sa diffusion dans tous les terrains de formation récente ou ancienne, la facilité de décomposition de son carbure dans l'eau peuvent laisser croire qu'il a joué un rôle dans cette immobilisation du carbone sous forme de composé métallique. D'ailleurs M. Berthelot a déjà insisté sur ce point que l'action de la vapeur d'eau sur les acétylures alcalins ou alcalino-terreux pouvait expliquer très simplement la génération des carbures et des différentes matières charbonneuses. Nous ajouterons que l'action de l'air sur ce carbure de calcium, produisant au rouge de l'acide carbonique, permettrait d'expliquer le passage du carbone d'un carbure solide à la forme gazeuse de l'acide carbonique, qui peut dès lors être assimilé par le règne végétal. »

Pouvoir réducteur du carbure de calcium. — En dehors de son action sur l'eau, le carbure de calcium paraît agir sur certains composés comme un réducteur énergique. Il peut fournir, ainsi que nous l'avons vu précédemment, grâce à cette propriété, de nouveaux composés par double décomposition, mais à la condition d'être mis en contact des corps liquides ou d'être lui-même à l'état de fusion par une éléva-

tion de température suffisante. C'est ainsi qu'il réagit sur l'alumine, l'oxyde de manganèse Mn^3O^4, le sesquioxyde de chrome, l'oxyde de molybdène MoO^2, l'acide tungstique, l'acide titanique, la silice même, l'oxyde de plomb, l'oxyde de bismuth, l'oxyde d'étain.

Avec l'oxyde de plomb on obtient un culot de plomb et une scorie renfermant encore du métal disséminé dans la masse ; le carbure de calcium agit donc bien comme réducteur ; mais comme le plomb ne fournit pas de carbure, le métal seul est mis en liberté. La même réaction se produit avec l'oxyde de bismuth et avec l'oxyde d'étain. Ainsi le carbure de calcium en fusion agit avec énergie sur les oxydes ; quand le métal ne peut pas s'allier au carbone il est simplement mis en liberté, et s'il peut au contraire se combiner, il y a formation de carbure du métal.

Procédés de fabrication des métaux et alliages par le carbure de calcium. — M. Bullier et la Société des carbures métalliques ont pris, en 1899, deux brevets pour la préparation des métaux et des alliages par l'action réductrice du carbure de calcium sur les chlorures, sur les sulfures métalliques et sur les minerais sulfurés.

Voici en quoi consiste ce procédé, si l'on prend par exemple le cas d'une chalcopyrite, composé naturel formé de sulfure double de cuivre et de fer ($CuFeS^2$) : le minerai est d'abord broyé, puis chauffé en présence de carbure de calcium en poudre et d'un fondant approprié ; après avoir maintenu le mélange au rouge clair pendant une heure environ, on arrête l'opération et l'on coule le mélange définitif ; on obtient, d'une part, du cuivre pur ne renfermant pas de soufre, et, d'autre part, du fer carburé ; il s'est formé en même temps du sulfure de calcium qui s'est scorifié avec le fondant ; lorsque le métal ne peut pas former de carbure, comme dans le cas du cuivre par exemple, le carbone se retrouve à l'état isolé à la fin de l'opération :

$$Cu^2S + C^2Ca = 2Cu + CaS + 2C.$$

Si, au lieu d'un sulfure, on part d'un chlorure, la méthode est encore plus simple, car l'opération une fois amorcée, se continue d'elle-même sans source de chaleur extérieure. Ainsi, pour obtenir le plomb, on prépare un mélange de chlorure de plomb et de carbure de calcium en proportions déterminées, après avoir réduit séparément en poudre chaque substance. Une fois ce mélange disposé dans un creuset, on introduit une allumette-tison enflammée ; celle-ci produit une incandescence au point où elle se trouve en contact avec les substances mélangées, et la réaction se continue d'elle-même à travers la masse; il y a formation de chlorure de calcium, de plomb et de charbon, suivant l'équation chimique suivante :

$$Cl^2Pb + C^2Ca = Cl^2Ca + Pb + 2C.$$

Le même procédé peut s'appliquer aux chlorures de cuivre, de zinc, d'argent, etc. D'après les produits obtenus, cette méthode paraît convenir principalement au cuivre et à ses alliages. C'est ainsi que la maison Siemens et Halske fabrique le cuivre, le nickel, les alliages cuivre-nickel, cuivre-manganèse (ou manganin), cuivre-étain (bronze), cuivre-étain-silicium (bronze silicié), cuivre-silicium, cuivre-nickel-zinc (maillechort), cuivre-aluminium (bronze d'aluminium), ferro-nickel, etc. ; le bronze d'aluminium s'obtient en prenant pour point de départ le chlorure de cuivre et l'alumine; les alliages cuivre-nickel se préparent en partant des mattes grillées et chlorurées.

Emploi du carbure de calcium contre le phylloxera. — M. Chuard a fait sur l'action réciproque de l'eau et du carbure de calcium les trois remarques suivantes :

1° L'acétylène dégagé par la décomposition du carbure de calcium en présence de l'eau renferme constamment, parmi les impuretés que l'on y rencontre, une faible quantité d'ammoniaque ;

2° Ce dégagement d'ammoniaque continue même après le départ complet de l'acétylène, pourvu que le résidu soit main-

1. E. Chuard, *Comptes Rendus* (31 mai 1897).

tenu dans une certaine humidité; la quantité d'ammoniaque ainsi fournie par les résidus est très supérieure à celle qui est dégagée en même temps par l'acétylène. Ainsi, pour 100 parties de carbure, on trouve, dans l'acétylène, 0,039 0/0 et 0,061 0/0 d'ammoniaque, et dans les résidus 0,21 0/0 et 0,348 0/0 de ce même composé;

3° Les résidus de la fabrication de l'acétylène par le carbure de calcium sont, par conséquent, d'un emploi efficace comme engrais et comme amendement. Quelques expériences ont montré qu'ils ont aussi une action insecticide.

M. Chuard a cru intéressant de pratiquer des essais de traitement contre le phylloxera par l'emploi du carbure de calcium ; il n'a pas songé au traitement d'extinction, pour lequel le sulfure de carbone présente une absolue sécurité, mais au traitement cultural, qui consiste à fortifier la plante pour lui permettre de résister au parasite.

Des essais ont d'abord été faits, en Espagne, avec succès M. E. Chuard a pu en entreprendre également à Veyrier, dans la Haute-Savoie, où la station viticole de Lausanne dispose d'une vigne d'essais ; les résultats ont été des plus encourageants, car une vigne traitée a montré plus de force qu'une autre non traitée, mise à part comme témoin.

En étudiant avec beaucoup de détail la nature des produits de décomposition du carbure de calcium industriel sous l'action de l'eau, M. Chuard a observé la présence, dans l'acétylène brut, de l'*hydrogène phosphoré* signalé par C. Willgerodt; l'hydrogène sulfuré accompagne aussi l'*acétylène brut*, ce qui, avec l'*ammoniaque*, constitue trois impuretés principales.

« L'hydrogène phosphoré gazeux, dit M. Chuard, est un toxique très actif. C'est aussi un insecticide puissant. On est donc fondé à attribuer à la présence de ce gaz les propriétés insecticides du carbure, pour une part importante du moins. C'est pourquoi j'ai fait préparer, à l'usine de Vernayaz, un produit spécial, riche en phosphure de chaux, et, en incorporant aux matières premières usuelles du phosphate de chaux en diverses proportions, on obtient ainsi un *phospho-*

carbure doué effectivement de propriétés insecticides puissantes. Le gaz qu'il dégage, au contact de l'eau, n'est pas assez riche en hydrogène phosphoré pour être spontanément inflammable, si l'on a soin de limiter la proportion du phosphate. Le produit reste donc aisément maniable et sans danger. Des essais de traitement entre le phylloxera se font actuellement en plusieurs points avec ce nouveau produit ; on peut espérer qu'ils ne seront pas négatifs, étant donné les résultats des premiers essais, au laboratoire. »

Impuretés du carbure de calcium industriel : silicium, soufre, fer, phosphore, carbone. — Malgré tous les soins que l'on a apportés dès le début à la fabrication du carbure de calcium dans l'industrie et à la préparation des mélanges de chaux et de charbon, on n'a pu obtenir pendant longtemps que des produits assez impurs, par suite du grand nombre de matières étrangères que renfermaient les corps mis en présence.

Au commencement de cette industrie, le choix des substances qui sont le point de départ de cette fabrication, l'oxyde de calcium et le charbon, laissait en effet beaucoup à désirer : on employait des cokes contenant une grande quantité de matières minérales étrangères, riches en soufre et en phosphore ; la chaux était presque toujours souillée de silicate d'aluminium, de phosphates et de sulfates ; il est donc bien naturel que le carbure obtenu avec des produits aussi impurs n'ait pas donné une matière de premier choix. Ce carbure renfermait[1] du phosphure de calcium, du sulfure d'aluminium, ou d'autres sulfures, voire même des siliciures décomposables par l'eau. Au contact d'une petite quantité d'eau, ce composé produisait aussitôt de l'acétylène très impur souillé d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène sulfuré.

On a alors compris qu'il était nécessaire d'employer de la chaux pure et du charbon ne contenant que très peu de

1. H. Moissan, *Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium* (*Comptes Rendus*, 3 octobre 1898).

matières minérales étrangères; aussi cette fabrication se fait-elle aujourd'hui dans de meilleures conditions; le carbure de calcium que l'on rencontre dans le commerce est généralement homogène, à cassure nettement cristalline et à reflets mordorés tout à fait caractéristiques. D'après la formule de réaction de la formation de l'acétylène, 1 kilogramme de carbure de calcium devrait fournir théoriquement 349 litres de gaz. En opérant la décomposition de quelques échantillons par un lait de chaux, saturé au préalable de gaz acétylène, M. Moissan a obtenu les volumes suivants, ramenés à la température de 0° C., et la pression de 760 millimètres.

1	2	3	4	5	6	7
292,81	294,10	301,30	304,61	307,72	316,41	318,77

Si le carbure n'a pas un aspect fondu et bien cristallisé, s'il est poreux et grisâtre, sa teneur est toujours beaucoup plus faible; dans ce cas, il peut donner les volumes suivants:

1	2	3
228,60	250,40	260,30

L'étude du résidu insoluble que laisse le carbure de calcium par sa décomposition dans l'eau a particulièrement été l'objet des recherches de M. Moissan. Si l'on examine ce résidu au microscope, il est facile de constater qu'il renferme surtout du siliciure de carbone, du siliciure double de carbone et de fer, des parcelles blanches très riches en chaux, parfois un peu de sulfure de calcium et de graphite. Si on le traite par l'acide chlorhydrique à 1/10, on trouve en solution du fer, de la chaux, une faible quantité d'alumine et du phosphore; le siliciure de carbone et le graphite restent toujours inattaqués; quant au sulfure de calcium, il a complètement disparu.

Les principales impuretés du carbure de calcium sont donc: le silicium, le soufre, le fer, le phosphore et le carbone.

Le *silicium* se rencontre principalement à l'état de siliciure de carbone. Ce composé se reconnaît facilement au microscope, et ses cristaux hexagonaux, colorés en bleu ou en vert, sont

tout à fait caractéristiques. On peut facilement le séparer des autres substances, en faisant subir au résidu des attaques alternées par l'acide sulfurique bouillant et l'acide fluorhydrique ; il ne reste après cette opération que le siliciure de carbone et le graphite. Par le bromoforme, dont la densité est 2,9, on peut séparer facilement ces deux corps. Comme l'a indiqué M. Le Chatelier, le silicium peut également se rencontrer à l'état de siliciure de calcium ; on peut trouver dans le mélange de petites sphères à cassures métalliques contenant du fer, du carbone et du silicium, et aussi de petits cristaux de silice ou oxyde de silicium. La présence du siliciure de calcium est indiquée par ce fait que l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les résidus fournit un dégagement d'hydrogène silicié provenant de la décomposition du siliciure de calcium.

Le *soufre* se rencontre principalement à l'état de sulfure de calcium ou d'aluminium : dans la préparation du carbure de calcium, les sulfates contenus dans la chaux sont réduits, et il se forme du sulfure de calcium, indécomposable par l'eau. Au contraire, si la chaux contient du silicate d'alumine, le silicium donne avec le carbone du siliciure de carbone, et le soufre, s'il existe sous forme de sulfate ou de sulfure, peut donner naissance à un sulfure d'aluminium décomposable par l'eau froide avec formation d'hydrogène sulfuré H^2S. Le soufre ne peut pas se rencontrer à l'état de sulfure de silicium, car ce corps est très volatil et ne saurait par suite se trouver dans un corps préparé au four électrique ; le dosage du soufre total, dans trois échantillons de carbure de calcium, a donné comme pourcentage :

1	2	3
0,37	0,43	0,74

Le *fer* se rencontre dans le carbure de calcium à l'état de siliciure et de carbo-siliciure ; sa teneur est très variable et dépend principalement de la pureté du carbone employé.

Le *phosphore* est, d'après M. Moissan, l'impureté la plus

gênante du carbure de calcium ; il se trouve en effet, dans ce corps à l'état de phosphure de calcium, qui est décomposable par l'eau ; cependant on en trouve encore dans les petites sphères à aspect métallique contenant du fer et du silicium.

Enfin, certains échantillons de carbure renferment une plus

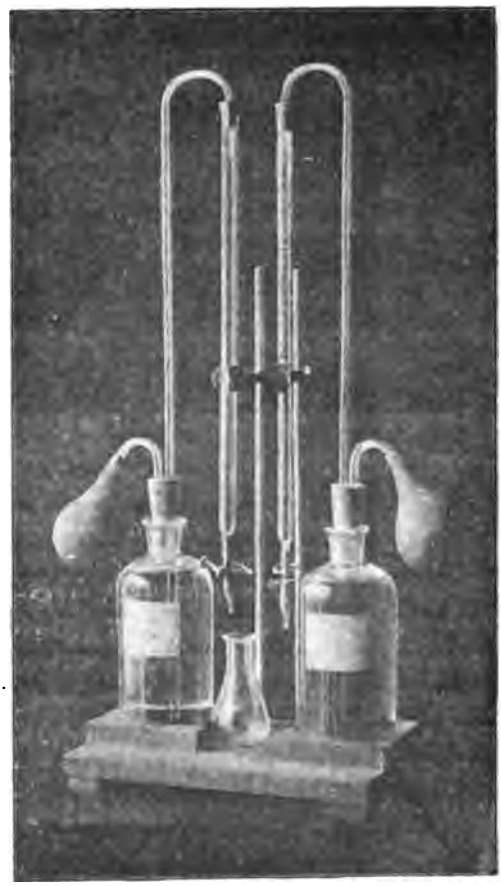


Fig. 101. — Appareil pour le dosage rapide de la chaux dans le mélange de chaux et de charbon.

ou moins grande quantité de *graphite ;* celui-ci se présente en lamelles très minces, quelquefois hexagonales, le plus souvent

contournées et irrégulières; ce graphite ne foisonne pas.

Comme on avait annoncé la présence du diamant dans certains échantillons de carbure de calcium industriel, M. Moissan a fait une recherche spéciale de cette variété de carbone. Après une série d'attaques par l'eau, par l'acide chlorhydrique concentré, etc..., le résidu obtenu a été soumis au traitement indiqué précédemment pour l'isolement du diamant : quelques parcelles transparentes de forme arrondie ont bien été isolées, mais aucune ne présentait l'apparence cristalline, ni n'était combustible dans l'oxygène; aucun échantillon de carbure analysé ne renfermait par conséquent de diamant.

Parmi les différentes impuretés du carbure de calcium, il en est qui peuvent être considérées comme des matières inertes en présence de l'eau, n'ayant par suite aucun inconvénient au point de vue de la pureté du gaz à produire; d'autres, au contraire, nuisent à la bonne qualité de l'acétylène, ainsi que nous le verrons plus loin.

Dosage rapide de la chaux dans le mélange des matières premières. — La Compagnie des procédés Gin et Leleux a imaginé un dispositif des plus ingénieux qui permet de doser rapidement la chaux contenue dans le mélange de chaux et de charbon. L'appareil se compose (*fig.* 101) de deux burettes graduées qui peuvent être remplies automatiquement au moyen de deux flacons à poire de caoutchouc renfermant des liqueurs titrées d'acide chlorhydrique et de soude.

Pour faire le dosage de la chaux, on place dans un vase à expérience un poids connu du mélange, puis on ajoute quelques gouttes de phtaléine de phénol, comme indicateur, et l'on verse une certaine quantité de l'acide contenu dans la burette graduée, de manière à ce qu'il soit en excès. Au moyen de la seconde burette, on ajoute de la soude jusqu'à ce qu'il se produise la coloration rouge caractéristique, indiquant que l'excès d'acide est saturé par la soude. Il est facile, d'après la quantité de soude nécessaire à la neutralisation complète de l'excès d'acide, de connaître cet excès et par suite la quan-

tité d'acide ayant agi sur la chaux; connaissant cette dernière quantité, on en déduit facilement la proportion de chaux contenant dans le mélange; le tout est du reste disposé pour que le dosage puisse se faire très rapidement par un ouvrier, dans l'atelier même.

Applications du carbure de calcium. — A propos de l'avenir qui semble réservé à l'utilisation du carbure de calcium, la *Zeitschrift für Elektrotechnick* a fait les réflexions suivantes :

L'industrie du carbure de calcium, comme celle de l'acétylène, se trouve actuellement dans une situation très fâcheuse qui est due à l'énorme importance de la surproduction et au discrédit que l'acétylène rencontre auprès du public. Le prix de vente du carbure de calcium est tombé, par suite, de 750 à 250 francs la tonne. Cet état de choses changerait subitement, si l'on venait à construire une bonne lampe portative à acétylène. On a bien offert, en Allemagne, de décerner un prix à l'inventeur qui construirait une pareille lampe; malheureusement, en raison des difficultés à vaincre, personne ne semble devoir obtenir cette récompense. On a dû alors rechercher de nouvelles applications du carbure de calcium.

Parmi ces applications, on peut citer la réduction des oxydes métalliques et des chlorures, suivant le procédé de M. Waren, qui donne des alliages de calcium avec les métaux traités. Dans ce procédé, on met le carbure de calcium porté à une température assez élevée, en présence du minerai grillé, et on emploie de 100 à 250 kilogrammes de carbure par tonne de métal. M. Neumann conteste à ce procédé toute valeur industrielle et préfère le traitement par l'aluminium qu'a proposé M. Goldschmidt. Mais ce dernier a lui-même fait remarquer que l'on peut substituer le carbure de calcium à l'aluminium qu'il emploie. MM. Frank et Caro ont fait des découvertes fort intéressantes relativement à la propriété que possède le carbure de calcium d'absorber l'azote de l'atmosphère, quand il est porté à la température du rouge vif. On obtient de cette

manière un nouvel engrais et des cyanures. Une Société s'est fondée sous les auspices de la maison Siemens et Halske, de Berlin, pour exploiter ce dernier procédé.

De l'acétylène, comme nous le verrons bientôt, on tire un noir de fumée qui s'emploie pour la fabrication des encres de Chine. Divers inventeurs proposent de séparer le carbone et l'hydrogène combinés dans le gaz acétylène, soit en faisant passer l'étincelle électrique au travers de l'acétylène emmagasiné dans des tubes en acier (système Hubon), soit en mettant du bioxyde ou de l'oxyde de carbone en présence de l'acétylène ou du carbure (système Frank).

Les espérances que l'on avait conçues de pouvoir utiliser l'acétylène pour produire de l'alcool et de la benzine ainsi que des couleurs d'aniline, n'ont pu se réaliser en raison du prix de revient élevé du carbure. Sans doute les différentes recherches ci-dessus, de même que les travaux de M. Erdmann qui, de l'acétylène, tire de l'aldéhyde et du phénol, offrent un grand intérêt scientifique ; mais les seuls applications industrielles du carbure de calcium se trouvent encore limitées pour le moment à la production de l'acétylène, du noir de fumée et des cyanures.

L'acétylène et ses modes de production antérieurs à la découverte du carbure de calcium. — C'est Edmond Davy qui a découvert l'acétylène en faisant agir sur l'eau le résidu de la préparation du potassium au moyen du carbonate de potassium et du charbon ; ce résidu était constitué par un carbure métallique impur, bien que sa nature ne fût pas déterminée par ce savant. Vers 1840, Torrey remarqua, dans les canalisations du gaz de New-York, composées de cuivre, un corps qui avait l'apparence brunâtre et qui n'était autre chose que de l'acétylure de cuivre. Crova fit la même remarque, et Bœttger prépara aussi ce corps en faisant barboter du gaz d'éclairage dans une solution ammoniacale de cuivre. Enfin, M. Berthelot a fait la synthèse de l'acétylène en combinant directement le carbone et l'hydrogène par l'arc électrique :

dans un « œuf électrique », on produit l'arc au sein d'une atmosphère d'hydrogène (*fig.* 102) ; la vapeur de carbone se combine avec celle de l'hydrogène, et il est alors facile de recueillir et d'absorber l'acétylène formé. Ce savant a également montré que ce composé peut prendre naissance dans un grand nombre de réactions chimiques.

Il se produit encore de l'acétylène lorsqu'on chauffe au rouge le méthane CH^4, l'éthylène C^2H^4, l'éther et un grand

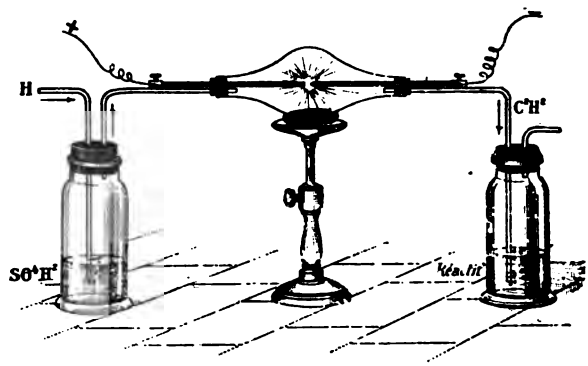


Fig. 102. — Synthèse de l'acétylène.

nombre de composés organiques. On peut également en obtenir en faisant passer une série d'étincelles électriques dans un gaz ou une vapeur hydrocarbonée, ou dans un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, de cyanogène et de sulfure de carbone.

L'acétylène peut enfin prendre naissance dans certaines combustions incomplètes ; si l'on verse par exemple une faible quantité d'éther dans une dissolution de chlorure cuivreux ammoniacal, et si l'on produit l'inflammation du mélange, on peut facilement, en faisant tourner autour de son axe l'éprouvette maintenue légèrement inclinée, constater la présence d'acétylure de cuivre rouge ; en versant quelques gouttes du même réactif dans un flacon rempli de gaz d'éclairage, on arrive au même résultat, et l'on voit ainsi que ce gaz renferme une certaine quantité d'acétylène.

Préparation de l'acétylène par le carbure de calcium. — Propriétés physiques de ce gaz. — Liquéfaction de l'acétylène. — Le moyen le plus pratique et le plus économique de préparer l'acétylène est certainement celui dont nous avons déja parlé et qui consiste à décomposer par l'eau le carbure de calcium ; dans les laboratoires, on se sert pour cela d'un flacon à deux tubulures contenant une certaine quantité d'eau ; on introduit quelques fragments de carbure de calcium, et l'acétylène est recueillie sur la cuve à eau.

Ainsi préparé, l'acétylène est un gaz incolore, possédant une odeur faiblement alliacée lorsqu'il est pur ; sa densité est de 0,92, rapportée à celle de l'air, à la température de 0°C ; un mètre cube de ce gaz pèse donc 1gr,169 ; avec l'eau il peut former un hydrate cristallisé ayant la formule $C^2H^2 + 6H^2O$. Il a pu facilement être liquéfié par le froid et par la pression ; le tableau ci-dessous nous montre comme l'acétylène se comporte à ce point de vue ; il a été établi d'après les recherches de M. P. Villard :

LIQUÉFACTION DE L'ACÉTYLÈNE

TEMPÉRATURE	PRESSION	OBSERVATIONS
Degrés.	Atmosphères.	
— 90	0,89	Acétylène solide.
— 85	1,00	»
— 81	1,25	Point de fusion.
— 70	2,22	Acétylène liquide.
— 60	3,55	»
— 50	5,30	»
— 23,8	13,20	»
0	26,05	»
+ 5	30,30	»
+ 11,3	34,80	»
+ 15	37,90	»
+ 20,3	42,80	»
+ 37	68,00	Point critique.

Comme nous le voyons par ce tableau, l'acétylène fond à — 81° ; sa pression est de 26 atmosphères à 0° et de 42,8 à

20° environ. Sa température critique est + 37° et sa pression critique de 68 atmosphères.

Propriétés chimiques de l'acétylène. — Si l'on soumet l'acétylène à l'action de la chaleur dans une cloche courbe, il donne des composés polymères de différentes condensations, dont le principal est la benzine C^6H^6; on y trouve de même le styrolène, la naphtaline : $3C^2H^2 = C^6H^6$ (benzine) et $C^6H^6 + C^2H^2 = C^8H^8$ (styrolène). L'acétylène peut se combiner facilement à un grand nombre de corps simples. Si on le chauffe dans une cloche courbe avec de l'hydrogène, on obtient de l'éthylène C^2H^4 et de l'hydrure d'éthylène ou éthane C^2H^6, mélangés aux produits formés par l'action de la chaleur sur l'acétylène et l'éthane. Le chlore, mélangé à l'acétylène, le décompose subitement en présence d'une très faible quantité d'oxygène; à l'abri de ce dernier gaz, la réaction s'effectue très lentement avec formation de différents composés d'addition, tels que $C^2H^2Cl^2$, $C^2H^2Cl^4$. Si l'on fait tomber dans de l'eau saturée de chlore quelques morceaux de carbure de calcium, on voit le gaz acétylène produit se dégager et s'enflammer au contact du chlore. Le brome et l'iode donnent également des composés d'addition.

Avec l'oxygène on peut obtenir différents composés, selon la façon dont il agit : c'est ainsi que l'acétylène, enflammé au contact de l'air, brûle avec une flamme très éclairante et fuligineuse; il se produit de l'eau et de l'acide carbonique suivant la réaction :

$$C^2H^2 + 5O = H^2O + 2CO^2.$$

La réaction n'est plus la même si l'on fait agir sur l'acétylène des substances oxydantes comme l'acide chromique étendu ou le permanganate de potassium : une solution de permanganate contenant un excès de potasse, versée dans un flacon rempli d'acétylène, se décolore par l'agitation, et il se produit un dépôt brun d'hydrate de bioxyde de manganèse; il y a également formation d'acide oxalique suivant la réaction :

$$C^2H^2 + 4O = C^2O^4H^2;$$

avec l'acide chromique étendu, une dissolution d'acétylène dans l'eau donne de l'acide acétique :

$$C^2H^2 + H^2O + O = C^2H^4O^2.$$

Sous l'influence des étincelles électriques l'azote peut entrer en combinaison avec un égal volume de gaz acétylène, avec production d'acide cyanhydrique :

$$C^2H^2 + 2Az = 2CAzH.$$

Chauffé en présence du potassium dans une cloche courbe, l'acétylène devient incandescent avec formation de carbure de potassium ; l'acide sulfurique l'absorbe peu à peu en donnant naissance à l'acide acétylsulfurique $SO^4H^2.C^2H^2$.

Il est très facile de déceler la présence de très faibles quantités d'acétylène, soit au moyen du précipité rouge d'acétylure cuivreux $C^2H^2Cu^2O$ ou C^2HCu^2 (OH), que ce gaz donne avec une dissolution ammoniacale de chlorure cuivreux, soit par le précipité blanc jaunâtre qu'il forme avec la dissolution ammoniacale de nitrate d'argent.

Explosibilité de l'acétylène. — C'est à M. Berthelot que l'on doit d'avoir montré expérimentalement que les gaz absorbant de la chaleur au moment de leur formation, peuvent dans certaines conditions se résoudre en leurs éléments, c'est-à-dire se décomposer. A la pression ordinaire, l'acétylène n'est pas dans ce cas : un grand nombre de recherches l'ont démontré ; mais il n'en est pas de même à des pressions élevées; il a été démontré en effet que l' « acétylène est un gaz stable lorsqu'il a une faible pression, mais qu'il possède les propriétés d'un mélange tonnant, lorsqu'il est comprimé ». A une pression de 2 ou 3 atmosphères, il suffit de faire traverser ce gaz par un fil de platine chauffé au rouge pour provoquer de suite une violente explosion. D'après MM. Berthelot et Vieille, on sait que, si l'on excite la décomposition de l'acétylène par une simple ignition en un point, celle-ci se propage dans toute la masse sans affaiblissement appréciable; nous verrons tout à

l'heure qu'il existe un procédé très ingénieux permettant cependant de conserver l'acétylène dans un parfait état de stabilité et de le manier sans aucun danger.

Si l'on fait un mélange d'acétylène et d'oxygène contenant 2 volumes du premier gaz et 5 volumes du second, il se produit au contact d'une flamme une violente détonation produisant, en raison de sa constitution endothermique, une température beaucoup plus élevée que les autres gaz combustibles. Les mélanges d'air et de gaz acétylène sont explosifs lorsqu'ils sont mélangés dans des proportions variant de 3 0/0 à 65 0/0 (pour l'acétylène), tandis qu'avec l'hydrogène les limites sont 5 0/0 et 72 0/0; pour l'oxyde de carbone elles sont de 15 0/0 à 75 0/0; en outre, la température d'inflammation de l'acétylène est de 480° environ, tandis que celle des autres gaz combustibles se rapproche de 600°. On voit donc que ce gaz présente plus de dangers que les autres au point de vue de sa manipulation, étant donné surtout que le mélange explosif avec l'air se produit pour une proportion de 7 0/0 seulement d'acétylène, alors que pour le gaz d'éclairage, en particulier, l'explosion ne se produit qu'avec 9 0/0 de ce dernier. Il convient donc de prendre avec l'acétylène beaucoup plus de précautions qu'avec les autres gaz.

Toxicité et impuretés de l'acétylène. — M. N. Gréhant, professeur au Muséum d'Histoire naturelle, a fait une série d'expériences destinées à montrer que l'acétylène n'est toxique que lorsqu'il est mélangé à l'air dans de très fortes proportions, et qu'il est moins à craindre, à ce point de vue, que le gaz d'éclairage.

Un chien peut respirer sans danger un mélange contenant 20 0/0 d'acétylène; un mélange contenant 54 litres d'acétylène, 66 litres d'air et $16^{lit},5$ d'oxygène a été fait respirer à un chien : après avoir absorbé 110 litres environ de ce mélange, l'animal mourut; avec des proportions de 79 0/0 d'acétylène et de 21 0/0 d'oxygène, un autre chien mourut également au bout de vingt-sept minutes.

Au point de vue des impuretés que contient l'acétylène, il nous suffit de mettre sous les yeux du lecteur le tableau suivant établi par M. Giraud, d'après les analyses qu'il a effectuées sur le gaz provenant de la décomposition de carbure de calcium de provenances diverses :

ÉCHANTILLONS	A	B	C	D
Rendement en gaz de 1 kilogramme de carbone	265l	303l	»	310l
Ammoniaque par mètre cube	0gr,40	0gr,48	0gr,06	2gr,79
Hydrogène phosphoré par mètre cube	0 ,83	1 ,72	1 ,07	0 ,45
Hydrogène sulfuré par mètre cube	0 ,00	0 ,00	0 ,00	1 ,34
Acétylène 0/0 volumes	99 ,50	95 ,90	98 ,50	98 ,3
Azote 0/0 volumes	0 ,43	2 ,91	1 ,03	1 ,12
Oxyde de carbone 0/0 volumes	0 ,80	1 ,19	0 ,49	0 ,57
Oxygène 0/0 volumes	0 ,00	0 ,00	0 ,04	0, 00

Comme nous l'avons dit précédemment, c'est l'hydrogène phosphoré qui est le plus à craindre parmi les différentes impuretés qui accompagnent l'acétylène ; on doit donc rechercher principalement dans les matières premières servant à la fabrication du carbure de calcium à soustraire les matériaux contenant des phosphates, capables de se transformer en phosphure de calcium au cours de la réaction.

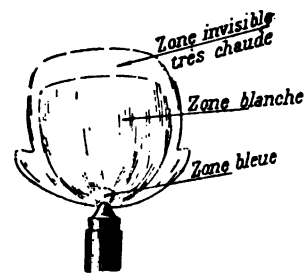


Fig. 103. — Flamme de l'acétylène.

Flamme de l'acétylène. — Son emploi dans l'éclairage. — Appareils générateurs industriels. — Le grand succès qu'a eu le carbure de calcium dès sa découverte tient à ce que ce composé, fabriqué au moyen des produits les plus vulgaires, la chaux et le charbon, donne au contant de l'eau un gaz dont le pouvoir éclairant est considérable, quinze fois environ plus que celui du gaz de houille ordinaire. Cela est produit par ce fait qu'en brûlant, l'acétylène est dissocié et les particules de

carbone portées au blanc éblouissant (*fig.* 103) ; mais il en résulte l'inconvénient grave que la combustion de ce carbone ainsi libéré n'est pas complète et que la flamme est par suite fumeuse. On peut aller au-devant de ce désavantage enutilisant des becs de très petite ouverture où l'on fait arriver assez d'air pour empêcher la flamme de fumer (*fig.* 104) ; les becs employés sont ou des becs papillon à fente très étroite ou des becs Manchester à trous très fins inclinés produisant deux jets de gaz qui s'étalent en lame mince en se rencontrant ; les appareils producteurs d'acétylène sont très nombreux, étant donné la fabrication extrêmement simple de ce gaz. On peut les diviser, d'après M. Besnard, de la façon suivante :

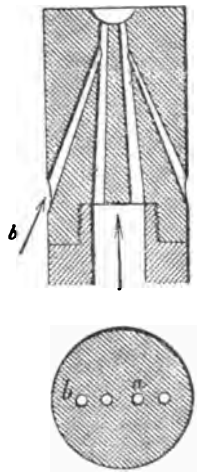


FIG. 104. — Bec à acétylène.

1° Appareils à main et lampes portatives ;

2° Appareils à chute d'eau sur le carbure ;

3° Appareils à contact d'eau attaquant le carbure par le bas des paniers à compartiments ou par d'autres dispositions analogues ;

4° Appareils à chute de carbure dans une masse d'eau ;

5° Appareils à gaz acétylène dissous dans un liquide ;

6° Brûleurs à acétylène.

Solubilité de l'acétylène dans l'acétone. — Propriétés de l'acétylène dissous. — L'acétylène est soluble dans un grand nombre de corps, et cette solubilité varie avec la nature du dissolvant et avec la pression ; les principaux corps qui peuvent ainsi dissoudre l'acétylène sont : l'eau, la benzine, l'alcool, lepétrole, l'acétone, etc., etc. Le tableau suivant nous permet de nous rendre compte dans quelle proportion l'acétylène est soluble dans différents liquides, la température étant de 0° C et la pression de 760 millimètres :

DISSOLVANTS	SOLUBILITÉ DE L'ACÉTYLÈNE GAZEUX à 0° et à 760mm
	volumes
Eau saturée de sel marin.....	0,05
Eau.....	1
Sulfure de carbone.....	1
Pétrole raffiné.....	1,5
Essence de térébentine.....	2
Chloroforme.....	4
Benzine.....	4
Alcool absolu.....	6
Acétone.....	31

C'est à MM. Claude et Hess que l'on doit d'avoir découvert la propriété que possède l'acétylène de se dissoudre en grande quantité dans l'acétone ; cette solubilité est telle que, comme

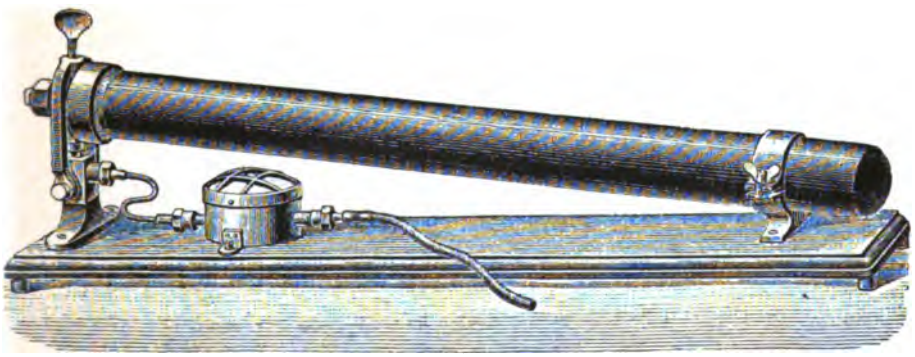


Fig. 105. — Récipient à acétylène dissous.

nous le voyons par le tableau ci-dessus, un volume d'acétone peut dissoudre 31 fois son volume de gaz, à la pression atmosphérique ; si au lieu d'acétone pur, on prend le produit commercial non rectifié, la solubilité est de 24 fois environ son volume par kilogramme de pression ; en diminuant celle-ci, le gaz se dégage très régulièrement et peut ainsi être utilisé pour les applications ordinaires de l'éclairage. Des expériences effectuées en 1897 au Laboratoire des Poudres ont confirmé les prévisions des inventeurs, et, si l'on ne dépasse pas le degré de saturation correspondant à une pression de 10 kilo-

grammes à la température de 15°, on a un *liquide complètement inerte* et tout à fait inoffensif, ne détonant ni par l'amorce de fulminate, ni par le choc. Il est seulement à remarquer que l'atmosphère d'acétylène comprimé qui surmonte le liquide reste explosive ; mais l'explosion provoquée artificiellement ne se transmet pas à la partie liquide.

Il est facile de voir tous les avantages que présente l'acétylène dissous ; sans parler des différentes modifications qui peuvent être apportées à cette méthode, il est intéressant de remarquer que si l'on emploie, par exemple, un récipient de 7 litres à 10 kilogrammes de pression, on pourra emmagasiner ($3 \times 24 \times 10$) ou 720 litres d'acétylène, c'est-à-dire environ cent fois l'espace utile. En s'échappant, l'acétylène entraîne une faible quantité d'acétone, occasionnant une perte correspondant à 7 centimes environ par mètre cube de gaz. Le tube-récipient que l'on emploie à cet effet (*fig.* 105) est fixé sur un support en bois et légèrement incliné par rapport à ce support ; il est maintenu par deux étriers. Pour se servir de l'appareil, il suffit de l'ouvrir au moyen d'un écrou et le gaz est utilisable à la suite d'un mano-régulateur placé à demeure sur la planchette.

La *Société de l'Acétylène dissous* utilise un procédé différent de ce dernier, consistant à n'employer aucun dissolvant, mais à remplir les récipients d'une sorte de béton à base de charbon de bois, ce corps possédant la curieuse propriété de condenser les gaz ; on peut, dans ce récipient comprimer sans danger l'acétylène à 30 kilogrammes de pression, c'est-à-dire au voisinage de son point de liquéfaction.

Noir d'acétylène. — Sa préparation et ses propriétés. — Étant donné que l'acétylène renferme les 97/100 de son poids de carbone, un certain nombre de savants ont pensé que l'on pourrait facilement fabriquer avec ce corps un *noir*, par combustion incomplète du gaz, comme cela se pratique pour certaines substances grasses dont on retire le noir de fumée ; mais le rendement est très faible, car il n'équivaut qu'au quart de ce que prévoit la théorie ; de plus, le corps obtenu renferme

différentes impuretés telles que du goudron, et il a par suite besoin d'une épuration avant d'être livré à l'industrie.

M. Hubou a cependant réussi à obtenir des résultats tout à fait satisfaisants, permettant d'obtenir le rendement total de l'acétylène en noir, en utilisant la facilité d'explosion de ce gaz lorsqu'il est à une pression supérieure à 2 atmosphères. Dans ce but, M. Hubou comprime de l'acétylène à 5 kg : cm² dans un récipient suffisamment résistant et se sert pour cela de l'appareil suivant :

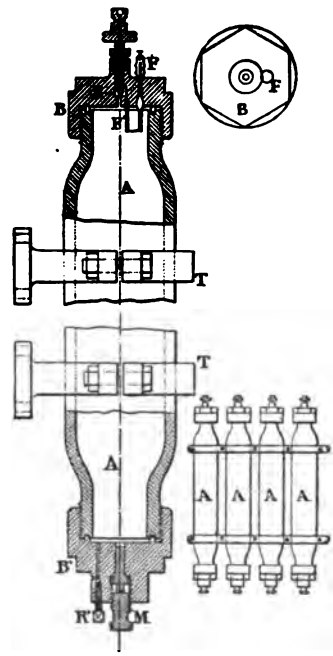


Fig. 106. — Appareil pour la préparation du noir d'acétylène.

Un tube en acier A très résistant est fermé à ses deux extrémités par des obturateurs à vis et à joints métalliques B, B', dont l'un B porte un robinet servant à l'introduction de l'acétylène sous pression et à la sortie du gaz après la réaction; en outre, il porte un bouchon de mise à feu F, auquel est fixé un fil métallique F' qui doit être porté à l'incandescence par le passage d'un courant électrique; l'une des extrémités du fil électrique est reliée au bouchon F, qui est isolé ; l'autre est fixée au tube A lui-même. Un interrupteur permet de fermer ou d'interrompre le courant; l'obturateur B' porte un robinet R' servant à l'évacuation du gaz et un bouchon M avec une petite masse de cuivre servant par son écrasement, à mesurer la pression intérieure au moment de l'explosion; deux colliers T maintiennent le tube A sur son support (*fig.* 106).

La figure de droite représente un ensemble de quatre appareils A, A, A, A. Pour mettre l'appareil en fonctionnement, on

introduit dans le tube une quantité déterminée d'acétylène comprimée, et l'on provoque sa décomposition en fermant le circuit électrique ; l'explosion se propage immédiatement dans toute la masse du gaz, et la pression qui, au début, n'était que que de 4 kg : cm², monte instantanément à 25 kg : cm², puis retombe à sa valeur précédente par suite de l'hydrogène restant, provenant de la décomposition de l'acétylène.

On fait alors partir cet hydrogène et on le recueille dans un gazomètre après l'avoir fait passer dans des flacons laveurs; on ouvre ensuite les bouchons obturateurs et l'on retire le carbone pulvérulent, qui remplit toute la capacité de l'appareil. Afin de chasser complètement l'air qui est rentré dans l'appareil au moment de l'ouverture, on a bien soin, une fois le carbone enlevé et les bouchons obturateurs replacés, de renvoyer dans le tube l'hydrogène de l'opération précédente.

On obtient ainsi 1 kilogramme de noir par mètre cube d'acétylène. Ce produit, qui est pur à 99,80 0/0, est d'un noir légèrement bleuté, très sec, privé par conséquent de matières grasses, d'une ténuité et d'une légèreté extrêmes. On peut le mêler en toutes proportions aux huiles, aux gommes, à la dextrine, à la colle et aux essences. Mélangé avec le blanc de zinc dans les mêmes conditions que les autres noirs, il donne une couleur d'un gris argentin très uniforme, tandis que les autres donnent un gris d'un ton inégal.

D'après M. Hubou, la fabrication de ce noir d'acétylène pourrait très bien être effectuée dans les usines mêmes qui produisent le carbure de calcium, dans le but d'utiliser les produits à faible teneur qui ne peuvent être livrés au commerce; de même on pourrait l'obtenir comme sous-produit de la fabrication de la strontiane et de la baryte, une tonne de carbure de baryum permettant d'obtenir 2 tonnes de baryte hydratée BaO^2H^2, et 140 kilogrammes environ de noir d'acétylène.

Acétylénomètre. — Cet appareil est destiné à mesurer le volume de gaz acétylène dégagé par un poids connu de carbure

de calcium, soit un kilogramme ; il se compose d'un grand vase en verre de 4 litres de capacité sans fond plongeant dans un récipient en verre contenant de l'eau que l'on peut vider

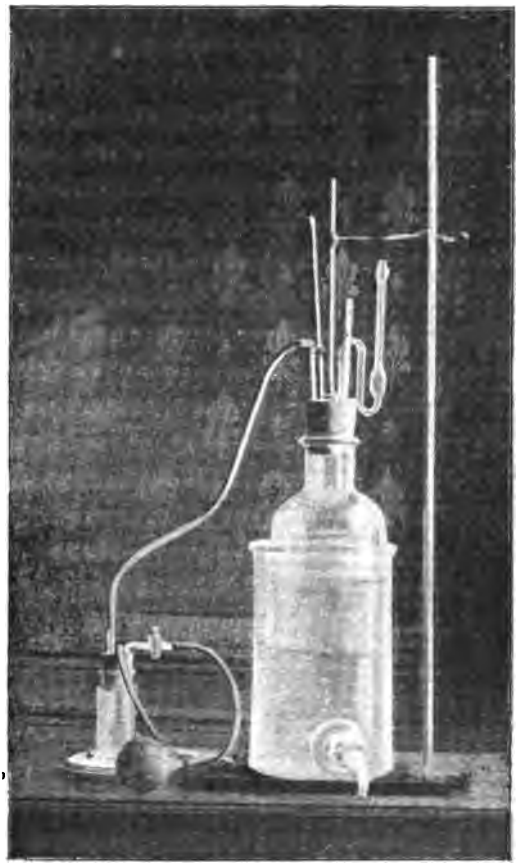


Fig. 107. — Acétylenomètre.

au moyen d'un robinet disposé à la partie inférieure. Un bouchon de caoutchouc ferme l'orifice supérieur du vase et donne passage à un thermomètre, à un baromètre, à un tube à robinet avec bec destiné à brûler l'acétylène produit et enfin, à un tube de verre communiquant par un tube de caoutchouc avec un petit flacon contenant un poids connu de carbure, soit 10 grammes, par exemple.

A l'aide d'une poire en caoutchouc contenant une certaine quantité d'eau, on en projette un peu sur le carbure de calcium ; celui-ci est alors décomposé et l'acétylène qui a pris naissance se rend dans le flacon formant cloche. Au début, on dispose l'appareil de manière que les niveaux de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur de la cloche soient sur un même plan. Dès que le gaz se forme, il y a dénivellation ; on maintient les niveaux constants en faisant couler de l'eau par le robinet placé à la partie inférieure du vase extérieur; lorsque la réaction ne donne plus lieu à aucun dégagement de gaz, on prend note du volume d'acétylène produit ; on le ramène à la température de 0° et à la pression de 760 millimètres et on calcule le volume par kilogramme.

CHAPITRE VIII

FOURS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS POUR LA FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM

Préparation industrielle du carbure de calcium. — Classification des fours électriques à carbure de calcium. — Four de la Société des Carbures métalliques. — Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux. — Four Siemens et Halske. — Four de l'usine de Flums. — Fours à courants triphasés de la Société piémontaise pour la fabrication du carbure de calcium. — Fours de l'usine de Spray. — Four du Niagara. — Four de Froges. — Four Knapp. — L'industrie du carbure de calcium dans les pays étrangers. — Principaux centres producteurs de carbure de calcium.

Préparation industrielle du carbure de calcium. — Dès que la fabrication du carbure de calcium fut connue par les publications de Moissan, un brevet fut pris en février 1894 par Bullier, qui avait prévu tous les avantages que l'on pourrait tirer de la production de ce carbure et son application à la préparation de l'acétylène.

Dans un four reposant sur les mêmes données théoriques que celui de M. Moissan, il put rapidement fonder cette nouvelle industrie et préparer en grand le carbure de calcium. En très peu de temps cette industrie a pris en France un grand développement ; elle a eu en outre l'avantage d'apprendre aux industriels à manier la très haute température fournie par l'arc voltaïque et de les préparer aux travaux qu'ils poursuivent aujourd'hui si facilement.

Il existe un grand nombre de fours électriques destinés spécialement à la fabrication du carbure de calcium, qui présentent entre eux des différences plus ou moins marquées que

nous décrirons. Ils sont disposés pour fonctionner soit comme four à production continue, soit comme four à production discontinue et utilisant les courants alternatifs aussi bien que les courants continus.

Classification des fours électriques à carbure de calcium. — On peut, d'une façon générale, diviser les fours électriques utilisés dans la fabrication du carbure de calcium, en

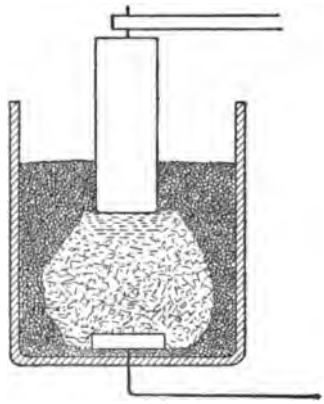


FIG. 108. — Four à carbure de calcium à fonctionnement discontinu.

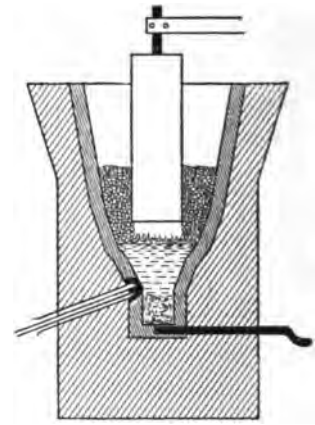


FIG. 109. — Four à carbure de calcium à fonctionnement continu.

deux grandes classes : la première comprend les fours à écoulement (*fig.* 109), dans lesquels la charge est fondue et le produit retiré de l'appareil à l'état liquide pendant qu'on effectue un nouveau chargement ; la seconde comprend ceux dans lesquels le carbure de calcium obtenu est retiré à l'état solide, après refroidissement (*fig.* 108) ; dans ces derniers, on commence par charger le four avec une petite quantité de matières, puis au fur et à mesure que le carbure fondu augmente, on ajoute progressivement la matière brute en soulevant l'électrode supérieure ; on effectue cette opération jusqu'à ce que le four soit complètement rempli de carbure de calcium. Chacun de ces types de four a ses avantages particuliers : le four à écoulement donne un produit beaucoup plus pur que le second, et celui-ci occasionne une dépense d'énergie plus restreinte que le premier.

Préparation du carbure de calcium pur avec des matières impures. — Pour préparer du carbure de calcium pur, il est nécessaire d'employer des matières premières exemptes d'impuretés. Divers procédés ont cependant été proposés en vue de produire du carbure de calcium pur avec des matières premières impures. Nous ne citerons que le procédé de M. Hewes : Cet inventeur propose[1] pour la charge des fours électriques un mélange de 26 parties de charbon, 64 de chaux, 8 de calcaire (carbonate) et 2 de protoxyde de manganèse ; il se forme ainsi du carbure de calcium renfermant du carbure de manganèse. Ce dernier, au dire de l'inventeur, agit comme fondant, abaisse la température de réaction et donne de la fluidité au produit. En outre le carbure de manganèse dégage sous l'action de l'eau du méthane et de l'hydrogène qui diluent l'acétylène et empêchent la formation de dépôts de carbone sur les becs brûleurs. D'après M. Hewes, le carbonate de calcium de la charge donne un dégagement de gaz carbonique qui entraîne mécaniquement le sulfure et le phosphure de calcium à la surface du carbure fondu, où il forme une croûte facile à enlever.

Four de la Société des carbures métalliques. — Ce four se compose principalement (*fig.* 110) d'un bâti en briques réfractaires A, dont le fond est garni en son milieu d'une électrode fixe E en charbon tassé et calciné. A ce charbon aboutissent les extrémités des câbles *f* communiquant avec l'un des pôles de la source d'énergie électrique ; une masse de fer B enveloppe la cuve en maçonnerie ; la lingotière H est destinée à recevoir le carbure de calcium fondu au moment de la coulée.

Dans le four plonge l'autre électrode I dont la partie supérieure J est taillée de manière à recevoir le support d'électrode. Celui-ci se compose de deux plaques de fer K, serrant la tête de l'électrode, au moyen des boulons L ; une chaîne O supporte le tout : cette chaîne est fixée à une pince métallique N, maintenant par deux plaques M l'ensemble du support auquel

1. *Journal d'Électrochimie*, avril 1902.

elles sont fixées par le contre-écrou P, destiné à maintenir l'écart. La chaîne O passe sur une poulie S et fait corps avec un palan T permettant de manœuvrer avec facilité l'électrode I pour l'abaisser ou pour l'élever. Une plaque métallique de serrage Q est destinée à fixer les extrémités R des câbles correspondant à l'autre borne du circuit. Le tout est enfin recouvert d'une hotte U emmenant par la cheminée les poussières et les vapeurs dans l'atmosphère.

Le choix et la préparation des matières premières constituent un des points les plus importants de la fabrication du carbure de calcium. La chaux doit contenir le moins possible de silicates et de phosphates; nos contrées des Alpes renferment un assez grand nombre de carrières propres à cet usage : ce calcaire est cuit dans des fours semblables aux fours à chaux ordinaires, qui sont presque tous à marche continue. A une certaine époque on avait essayé d'employer directement le calcaire, mais on a vite remarqué qu'il y avait là un grave inconvénient, car la grande quantité de gaz acide carbonique qui se dégage dans ce mode de fabrication se transforme en oxyde de carbone, et par suite entraîne une plus grande dépense de charbon; le charbon que l'on emploie en général dans la plupart des usines des Alpes est soit de l'anthracite anglais, soit du coke de Saint-Étienne; dans quelques pays étrangers, on se sert du charbon de bois, qui présente l'avantage de ne laisser comme résidu qu'une très minime quantité de cendres ; l'anthracite des Alpes convient très mal à la fabrication du carbure de calcium, à cause de la grande quantité de cendres qu'il contient.

Dans les premiers débuts de l'industrie du carbure, les matières premières, c'est-à-dire la chaux et le charbon, étaient broyées le plus finement possible; on croyait alors que cette pulvérisation était nécessaire au bon fonctionnement des fours ; il en résultait au contraire une masse presque pâteuse englobant l'oxyde de carbone, lequel, voulant se dégager, projetait au dehors du carbure en fusion. Aujourd'hui on se contente généralement de concasser le mélange; de cette manière

l'oxyde de carbone n'est pas emprisonné et se dégage très facilement; les produits en présence restent toujours dans les mêmes proportions, tandis qu'autrefois il fallait mettre un excès de charbon et doser, après chaque opération, les matières

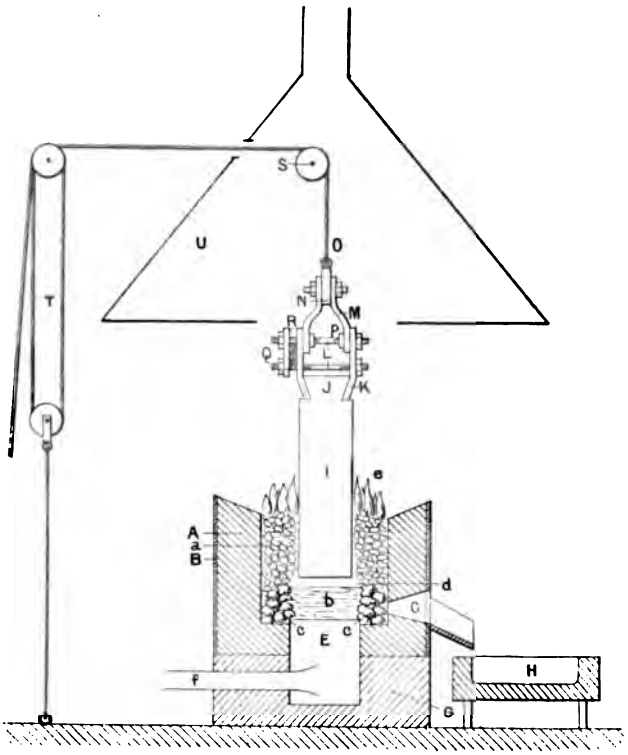


Fig. 110. — Four de la Société des carbures métalliques.

non traitées devant servir à l'opération suivante; les broyeurs que l'on employait au début sont remplacés aujourd'hui par des concasseurs mécaniques.

Les proportions théoriques nécessaires pour la réaction sont les suivantes : 36 parties de charbon pour 56 de chaux vive. Pour produire 1.000 kilogrammes de carbure de calcium, il faut 875 kilogrammes de chaux et 562^{kg},5 de charbon, la différence (1.000-562.5) ou 437^{kg},5 représentant l'oxyde de car-

bone disparu ; bien que, en général, cet oxyde de carbone brûle au contact de l'oxygène de l'air, il n'en est pas moins vrai que sa combustion peut ne pas être complète, et il faut en conséquence aérer énergiquement les ateliers de fabrication. On peut tenir compte qu'un léger excès de chaux favorise la réaction, car on admet, en effet, que c'est la chaux qui fond d'abord et dissout ensuite le carbone ; mais il ne faut pas naturellement exagérer cette facilité de fabrication ; en outre il est à remarquer qu'une faible partie de carbone est brûlée ; mais cette perte est compensée par l'apport que fournit l'électrode pendant le fonctionnement.

Marche de l'opération. — Pour mettre le four en marche, on commence par amorcer l'arc en rapprochant les deux électrodes ; puis on ajoute une petite quantité du mélange des matières premières ; une certaine quantité de carbure se forme aussitôt, et la masse liquide vient se réunir sur la sole ; comme cette masse liquide est bonne conductrice de l'électricité, l'arc se forme entre le bain en fusion et l'électrode supérieure mobile.

On remplit alors peu à peu le four avec le mélange pour échauffer celui-ci et empêcher en même temps l'électrode de brûler au contact de l'air. Quand le four est en marche normale, il y a formation d'un bain liquide de carbure de calcium *b*, contenu dans une sorte de creuset constitué par un magma de charbon et de chaux à l'état pâteux *c*, entouré de fragments *d* formant une croûte solide ; au-dessus se trouve le mélange *a* qui s'échauffe et se sèche au contact de l'oxyde de carbone chaud qui vient brûler en *e*. L'ouvrier qui est chargé de la marche du four suit constamment les indications du voltmètre et maintient aussi constante que possible la tension aux bornes, en élevant ou en abaissant l'électrode mobile.

En fonctionnant, le four fait entendre un bourdonnement assez intense, plus ou moins régulier, dû aux vibrations de l'électrode supérieure ; lorsqu'il y a dans le même atelier plusieurs fours, il se produit aussi très souvent des battements,

et le bruit qu'ils occasionnent devient parfois complètement assourdissant.

Le carbure liquide s'accumule en *b*. Lorsque le moment de la coulée est venu, l'ouvrier chargé de remplir le four dispose le mélange avec soin pour que les flammes d'oxyde de carbone se forment le plus loin possible du centre et ne viennent pas lécher la surface de l'électrode. Il opère ainsi : par le trou de coulée C, il fait tomber dans une pelle les matières contenues dans le voisinage de *d* et non agglomérées, de manière à former une sorte de voûte capable de maintenir le mélange. Au moyen d'un pic, il perce la paroi *c* et le carbure s'écoule et tombe dans la lingotière; à ce moment, il est très fluide, car il est porté au blanc éblouissant. Pendant le temps de la coulée, un autre ouvrier baisse l'électrode afin de rattraper la surface du bain, et il règle toujours la tension d'après les indications du voltmètre. En général, la première coulée se fait après un temps assez long, à cause des pertes de chaleur occasionnées pour provoquer l'échauffement du four.

Le carbure coulé possède généralement un aspect assez propre; il se refroidit très brusquement au contact de l'air; une fois recueilli dans la lingotière H, on le concasse et on l'embarille presque aussitôt; le carbure en pain forme de grosses masses de 500 à 1.200 kilogrammes au milieu d'une quantité plus ou moins grande de produits non attaqués. On le laisse refroidir, et, lorsque ceci est fait, on enlève les parties du mélange primitif encore en contact avec la masse, car elles sont destinées à servir de nouveau. On concasse ensuite le produit, soit à la main, comme cela se fait dans les petites usines, soit plus généralement au moyen de concasseurs mécaniques. Enfin le carbure est criblé, divisé en numéros suivant sa grosseur, puis pesé et emballé. Cet emballage se fait dans des fûts métalliques de 50 et de 100 kilogrammes, fermés au moyen d'une plaque de fer soudée. Pour éviter l'inconvénient de l'immobilisation du four, celui-ci est généralement placé sur un wagonnet qui permet de le remplacer immédiatement par un autre, si,

pour une cause ou pour une autre, un arrêt de fonctionnement venait à se produire.

Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux. — Les fours de cette Compagnie, qui porte aujourd'hui le nom de « Compagnie électrothermique Keller, Leleux et Cie », sont basés sur ce principe que « la cause la plus appréciable de la faiblesse des rendements obtenus avec les fours ordinaires réside dans l'exagération des températures réalisées ». Lorsque la température développée est trop élevée, les corps mis en présence sont très souvent volatilisés et échappent partiellement aux réactions qui étaient prévues, et il arrive même que le composé obtenu est lui-même dissocié ou volatilisé.

Dans un grand nombre de fours électriques, il se produit également une grande consommation d'électrodes, provenant de ce que la chaleur transmise par le foyer calorifique à la masse externe des électrodes est suffisante pour les porter jusqu'au rouge et provoquer ainsi la combustion du carbone au contact de l'air[1]. On a remarqué enfin d'une manière à peu près constante que le carbure coulé donne un rendement en gaz acétylène bien inférieur à celui du carbure en pain et qu'il contient une quantité plus ou moins grande de chaux non combinée au charbon. C'est pour obvier à ces inconvénients que la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux a imaginé des dispositifs en vue de réaliser les conditions suivantes :

1° Répartition convenable de l'action calorifique et réglage des températures ;

2° Réduction au minimum de la consommation de charbon par l'emploi d'électrodes mixtes de fabrication spéciale ;

3° Coulée du carbure rendue pratique ;

4° Production de carbure coulé ayant un rendement sensiblement le même que celui du carbure en pain ;

1. *L'Électricité à l'Exposition de* 1900, par MM. Montpellier, Bainville et Brochet (Ch. Dunod, éditeur).

5° Manœuvres mécaniques simples, contact et connexions pratiques et robustes réduisant au minimum les pertes de temps et les chutes de tension.

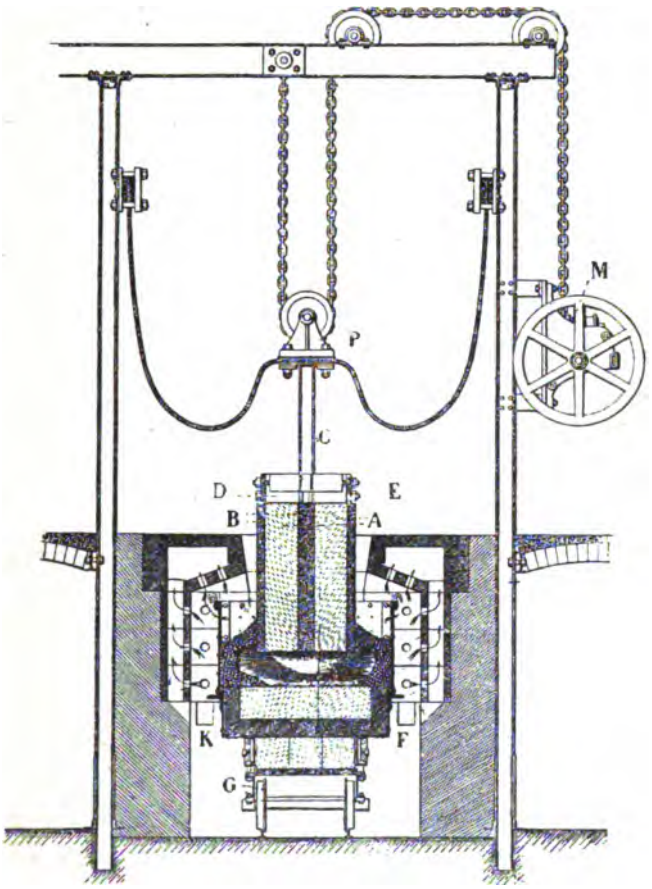


Fig. 111. — Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux (coupe de face).

Le four fonctionne par incandescence, et la formation de l'arc électrique y est évitée. Il comporte, d'une part, une électrode verticale susceptible d'un mouvement de montée et de descente qui peut être réglé à volonté et, d'autre part, une sole de forme spéciale portée sur un chariot et munie de connexions permettant

une mise rapide en circuit. C'est simplement en vertu de l'effet Joule que se produit le travail de ce four; les matières premières mélangées descendent entre l'électrode et la sole et constituent par suite un conducteur intermédiaire résistant; le passage du courant échauffe le mélange, et l'on obtient de cette manière la température nécessaire à la réaction.

L'électrode verticale mobile comprend quatre âmes en charbon très conducteur A (*fig*, 111 et 112) noyées dans un garnissage en charbon B aggloméré convenablement et cuit dans un four à moufle. Un certain nombre de conducteurs C reçoivent le courant et le transmettent aux âmes en charbon ayant une haute conductibilité; des garnitures élastiques en cuivre D assurent un bon contact avec les conducteurs; de plus, on assure la suspension de l'électrode par des lames de serrage E disposées à cet effet. La majeure partie du courant passant dans l'électrode se propage à travers les âmes, plus conductrices que le garnissage qui les entoure, et l'échauffement résultant du passage du courant a une tendance à se localiser dans la partie centrale de l'électrode.

Les âmes en charbon étant, par leur partie supérieure, en communication directe avec des lames métalliques d'une grande surface rayonnante, il en résulte un refroidissement de la partie centrale de l'électrode, sujette seule à un fort échauffement; la surface extérieure en aggloméré se trouve par suite préservée d'un accroissement excessif de température pouvant la porter au rouge et en provoquer la combustion au contact de l'oxygène de l'air. Cette combustion, qui occasionne dans la plupart des fours une usure si considérable des charbons, se trouve ainsi facilement évitée.

L'électrode plonge au centre de la matière à traiter contenue dans une enveloppe métallique perforée : cette enveloppe repose sur un chariot G que l'on introduit à l'intérieur du four au moment de la mise en marche; le four est construit en matériaux réfractaires; dans ses parois sont pratiqués des carneaux qui ont pour but de recueillir les gaz provenant de la réaction; les gaz sont ensuite envoyés dans une chambre

au moyen d'un ventilateur disposé à cet effet. Des perforations pratiquées dans l'enveloppe facilitent encore la division des gaz en multipliant les points d'évacuation; cette disposition

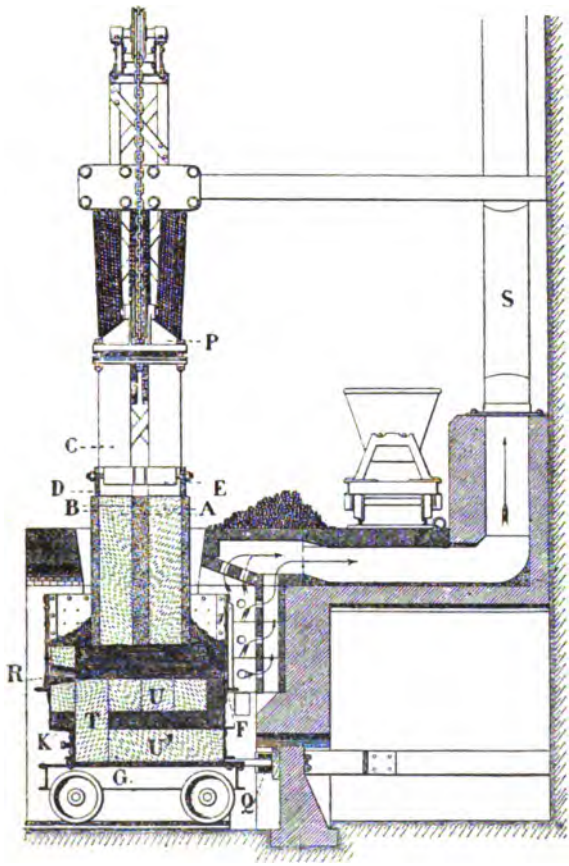


Fig. 112. — Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux (coupe latérale).

a, en outre, l'avantage d'aérer la salle et de préserver les ouvriers de l'action délétère de l'oxyde de carbone.

Fonctionnement de ce four. — La coulée de carbure s'effectue par un orifice R, situé à la partie inférieure de l'enveloppe métallique. La sole comprend deux couches : la

couche K, aussi réfractaire que possible, forme une sorte de cuve dans laquelle se trouve tassé du charbon formant la sole U. Le courant est amené à cette sole de la façon suivante : au-dessous de la couche réfractaire K, le fond du chariot est rempli d'une couche U très bonne conductrice en charbon tassé, exactement comme en U. Un conducteur de même substance relie électriquement les deux parties U et U'.

Autour du trou de coulée R, la substance réfractaire est également remplacée par ce mélange très bon conducteur, dans le but de maintenir en ce point une température suffisante permettant au carbure de couler pendant longtemps sans obstruer l'orifice. En marche normale, les coulées ont lieu toutes les deux heures environ et occupent un petit nombre d'ouvriers, réduisant de ce chef la main-d'œuvre ; en outre le carbure de calcium coulé dans des lingotières spéciales est assez pur pour pouvoir être aussitôt concassé et mis en bidons sans aucun nettoyage.

Les mouvements de l'électrode nécessaires pour régler la tension sont obtenus au moyen d'un treuil à vis sans fin M ; les connexions supérieures sont toujours disposées à l'extérieur de la maçonnerie, afin de ne pas être détériorées sous l'action de la haute température du foyer. D'après la Compagnie, les avantages de ces fours, dont la figure 124 montre une vue d'ensemble, sont les suivants :

1° La durée du four est considérable et les réparations sont peu fréquentes ; la réfection des soles s'effectue tous les ans environ ; toutes les pièces mécaniques sont prévues pour être facilement démontables et réparables ;

2° Un seul ouvrier peut aisément surveiller et diriger la marche de plusieurs fours ;

3° Enfin ce four ne comporte aucune perte d'électrodes résultant de la combustion directe ou de longueurs inutilisées ; au-delà d'une certaine usure, on est obligé de changer d'électrodes ; mais le morceau remplacé n'est pas perdu : on le concasse et on l'agglomère pour servir à la fabrication des électrodes mixtes.

Une économie est du reste réalisée dans l'électrode, car la masse agglomérée, qui représente la moitié du volume de l'électrode, coûte six fois moins cher que la partie à haute conductibilité. Quant au mélange de chaux et de charbon, il est préparé dans des proportions correspondant à 66 parties de chaux pour 34 parties de charbon.

Le rendement du four Gin et Leleux est de $4^{kg},5$ de carbure à 300 litres, à 15°, par cheval-jour, une tonne de carbure demandant environ 1.560^{kg} de mélange. La description que nous avons faite se rapporte au four de 300 kilowatts environ fonctionnant à une intensité de 8.000 ampères sous une différence de potentiel de 35 volts.

Four Siemens et Halske. — La partie la plus intéressante de ce four est son électrode tubulaire. Celle-ci se compose, en effet (*fig.* 114), d'un cylindre creux ayant environ 1 mètre de hauteur et 50 centimètres de diamètre. Comme il serait presque impossible de préparer industriellement des pièces possédant ces dimensions en une seule masse, la Maison Siemens et Halske a imaginé le dispositif suivant : les électrodes sont formées de quarante éléments semblables, pouvant s'emboîter exactement les uns dans les autres ; ces éléments sont maintenus fixes par des cercles de cuivre. Comme nous le voyons par la figure 113, ce four diffère de ceux que nous avons décrits jusqu'ici par son électrode tubulaire R et par la sole qui est percée d'un trou central; c'est par ce trou que s'écoule le carbure formé, pour pénétrer ensuite dans le canal horizontal A, où il se solidifie; dès qu'il est suffisamment refroidi, on le retire de l'appareil. C'est entre la sole en charbon et l'électrode tubulaire R que se produit la réaction. Le mélange à traiter forme une couche M qui protège la partie chaude de l'électrode du contact de l'air extérieur et oblige l'oxyde de carbone à s'échapper, avant d'entrer en combustion, par l'intérieur de l'électrode et le conduit en tôle E pour brûler ensuite à l'extrémité de cette conduite.

Le carbure est extrait au rouge sombre ; mais il suffit d'aug-

menter la longueur du canal pour pousser le refroidissement aussi loin que l'on veut. Il est très facile d'obtenir du carbure en pain en supprimant le canal de départ A et en fermant l'ouverture du fond. Les avantages de ce four sont les suivants :

Dans le four à cuve donnant du carbure coulé, on perd la chaleur assez grande emportée par le carbure liquide; mais on utilise pour la suite la chaleur du four et celle de l'élec-

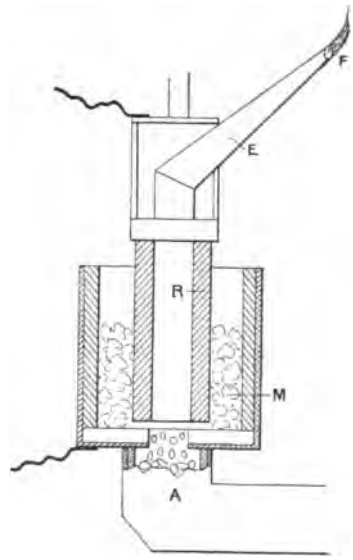


Fig. 113. — Four Siemens et Halske.

trode; si l'on fait du carbure de calcium en pain, on ne perd que la quantité de chaleur correspondant au bloc de carbure, lequel n'est pas à une température très élevée; on perd également la chaleur emportée par le four; mais il est aussi très commode d'utiliser la plus grande partie de la chaleur de l'électrode en l'employant immédiatement pour une autre opération. Dans le four Siemens et Halske, il n'y a aucune perte de chaleur provenant soit du four, soit de l'électrode, soit du carbure, puisque l'on peut recueillir celui-ci à une température aussi basse que l'on désire. Par suite de son refroidissement presque complet dans le four, ce carbure

cède sa chaleur à la zone du mélange qu'avoisine l'arc et par conséquent au carbure à former. Ainsi, la quantité d'énergie nécessaire à la production de ce produit est diminuée. La température du four lui-même est très régulière, ce qui présente un grand intérêt si l'on s'en sert pour des usages autres que celui de la fabrication du carbure de calcium, principalement pour les réactions qui demandent une température constante et presque déterminée.

Four de l'usine de Flums (Suisse). — On a créé, en 1901, une importante fabrique de carbure de calcium dans

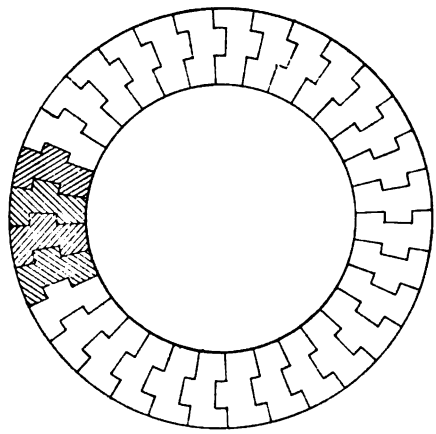


FIG. 114. — Coupe de l'électrode du four Siemens et Halske.

le voisinage de Flums, canton de Saint-Gall (Suisse), qui met à profit la force hydraulique du cours d'eau, le Schilsbach. Le bâtiment de l'usine a 22 mètres de longueur sur $9^m,20$ de largeur. L'énergie hydraulique de la chute du Schilsbach (2.400 chevaux au total) est utilisée au moyen de turbines sortant de la maison Escher, Wyss et Cie, de Zurich[1]. Chacune des trois grandes turbines a une puissance de 800 chevaux avec un très bon rendement. L'outillage électrique, y compris celui de la fabrique de carbure, a été fourni par la maison Brown-Boveri et Cie, de Baden.

1. *L'Électricien* du 30 novembre 1901 (d'après l'*Elektrotechnische Zeitschrift*).

A chacune des trois turbines est relié l'inducteur d'un alternateur; les génératrices donnent l'énergie électrique nécessaire pour l'obtention du carbure de calcium ; le courant fourni est à 5.000 volts de tension; la machine excitatrice, directement installée sur l'arbre de la génératrice, développe un courant maximum de 140 ampères sous 55 volts. Au sortir de l'usine électrique, la canalisation, consistant en six fils aériens, se rend à la fabrique de carbure distante de $1^{km},8$; celle-ci est construite depuis ses fondations jusqu'à la toiture, avec des matériaux incombustibles : béton armé et poutres en fer. Elle se trouve édifiée, avec ses dépendances, tout à proximité du chemin de fer de Wallenstadt-Sargans; par suite, les wagons contenant les matières premières pour la fabrication du carbure peuvent être dirigées au moyen d'une plaque tournante sur un court embranchement à deux voies qui aboutit à de vastes magasins où on les décharge. De ces magasins, elles sont transportées dans l'intérieur de la fabrique et soumises aux manipulations ordinaires avant leur traitement électrique.

L'atelier de fabrication comprend 18 fours disposés en trois groupes, chacun de six unités. Elle a $30^{m},7$ de longueur, 12 mètres de largeur et 10 mètres de hauteur. Sa couverture et son plancher sont en fer et béton. Dans les murs de pourtour on a pratiqué de hautes fenêtres qui atteignent la toiture et assurent l'éclairage et la ventilation. En raison de l'intensité de la chaleur dégagée par les fours, on a dû installer une double toiture : la première, qui recouvre immédiatement la salle, consiste en un dispositif de fers reliés entre eux par des fils également en fer et elle est revêtue de plâtre sur ses deux faces, intérieure et extérieure. Au-dessus de cette première toiture et à environ $1^{m},50$ plus haut, on trouve la seconde; la couche d'air qui traverse l'intervalle de séparation et que des ventilateurs mettent en mouvement, sert à protéger la seconde toiture contre des températures trop élevées.

L'énergie électrique nécessaire au fonctionnement des fours est empruntée à la canalisation, qui se rend de l'usine à la fabrique ; dans la salle des fours, se trouvent trois transforma-

teurs monophasés, abaissant la tension du courant à 65 volts ; aux bornes secondaires de chaque transformateur, on recueille du courant monophasé que des conducteurs en cuivre de 4.800 millimètres carrés de section par pôle et d'un poids total de 4.500 kilogrammes amènent à chaque groupe de six fours.

Dans les fours, le mélange de coke et de chaux convenablement préparé est soumis à la température élevée de l'arc qu'alimente un courant de 2.200 à 2.500 ampères. Cet arc se forme entre deux électrodes en charbon dont la supérieure, mobile, est commandée par une manette et par un système de chaînes qui assurent le réglage. Après formation de l'arc voltaïque, on charge le four en réglant constamment l'intensité. Au bout de deux heures et demie environ, le carbure est obtenu. On laisse alors le bloc formé se refroidir dans le four pendant une heure environ; une demi-heure plus tard, le four peut fonctionner de nouveau. Malgré les arrêts dans le fonctionnement, la présence des 18 fours donne la possibilité d'obtenir une fabrication ininterrompue, car on peut toujours avoir en activité 4 fours de chaque groupe, soit 12 au total. Ces fours sont construits de manière que les pertes d'énergie s'y trouvent réduites au minimum et que les accroissements subits du courant soient absolument évités, aussi bien lors de la mise en marche que durant les diverses phases de la réaction.

Les blocs de carbure, encore rouges, sont extraits des fours et portés aux réfrigérants installés dans une salle voisine : lorsqu'ils sont suffisamment refroidis, on les débarrasse d'abord de la gaîne de matières non fondues qui les recouvre et on les réduit en menus morceaux, dans la salle des réfrigérants elle-même, à l'aide de broyeurs.

Grâce à une surveillance attentive de la fabrication, à l'emploi de matières premières de très bonne qualité, et surtout au soin que l'on apporte à faire choix d'une chaux ne contenant pas la moindre trace d'acide phosphorique ni de soufre, on obtient un carbure de calcium irréprochable.

Avec les méthodes de travail pratiquées à Flums, on a réduit l'usure des fours à un minimum, car la chemise de ces

appareils, en pierre réfractaire, se trouve tout spécialement ménagée. Quant à l'usure des électrodes, elle est de 3 kilogrammes par tonne de carbure ; la production de fumée, dans les fours, est relativement minime par suite de l'emploi d'une matière première à gros grains; c'est à peine si l'examen des cheminées permet de distinguer les fours qui sont en activité de ceux qui ne fonctionnent pas.

Fours à courants triphasés de la Société piémontaise pour la fabrication du carbure de calcium: — A l'usine

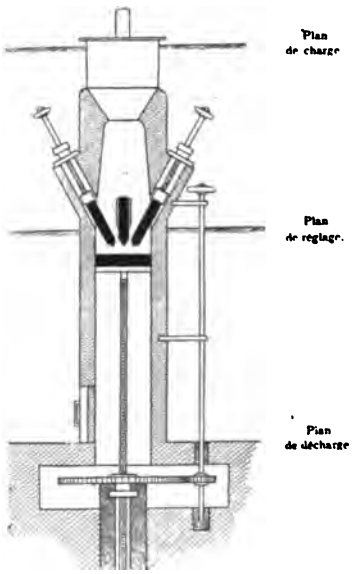


FIG. 115. — Four continu à courants triphasés.

de Saint-Marcel d'Aoste (Italie), située au voisinage de grandes forêts, on utilise le bois comme matière première au lieu de coke : il est transformé en charbon dans des cornues à gaz ordinaires, les gaz recueillis servant soit à maintenir la chaleur dans le four à cornues, soit pour la cuisson de la chaux dans les fours à chaux de l'usine.

Le charbon et la chaux vive sont broyés séparément et mélangés ensuite dans les proportions voulues avec un peu d'eau

ou de goudron, dans une machine spéciale; une troisième machine complète le mélange et découpe la pâte en briques irrégulières, séchées ensuite dans un four alimenté par l'oxyde de carbone dégagé des fours électriques en activité. Les fours électriques adoptés à Saint-Marcel sont du type à arc. M. Memmo qui a installé l'établissement de Saint-Marcel et qui le dirige, a eu l'idée ingénieuse de substituer dans ces fours les courants triphasés aux courants alternatifs simples. On a donc par ce système trois arcs au lieu d'un seul, et ceux-ci sont disposés de manière à donner une sphère d'irradiation plus grande et plus uniforme.

Les arcs peuvent se développer, soit en triangle entre les trois charbons, soit en étoile entre les charbons et une plaque conductrice fonctionnant comme point neutre qui peut, si l'on veut, être réunie au point neutre des alternateurs. Le réglage dans le four triphasé est beaucoup plus facile que dans les autres, car si, pour une cause quelconque, un des arcs vient à s'interrompre, le four continue tout de même à fonctionner, les deux autres arcs marchant en série.

L'usine de Saint-Marcel emploie deux types de fours : l'un continu, l'autre intermittent. Le four continu, breveté en faveur de M. Memmo, est un four à colonne : il est cylindrique et construit en briques réfractaires ; les trois charbons sont disposés obliquement et réglés par trois tiges à vis commandées par de petits volants (*fig.* 115). On charge le four par une sorte d'entonnoir métallique disposé à la partie supérieure. Un plateau de fonte, recouvert d'une série de couches de graphite, peut être descendu et monté sur toute la hauteur du four, au moyen d'une vis commandée par une roue d'engrenage actionnant un pignon dont l'axe porte un petit volant de manœuvre. Lorsque l'on charge le four, le mélange tombe peu à peu entre les charbons ; le carbure se forme et l'on fait alors descendre le plateau. Après six ou sept heures de marche, le plateau est arrivé à la partie inférieure, et l'on peut facilement décharger la partie du carbure déjà refroidie par l'ouverture, tout en continuant à charger par le haut. Ce four peut donc fonctionner

sans aucun arrêt; le réglage du courant se fait au moyen du plateau; on ne doit déplacer les charbons que pour compenser leur usure.

Les fours intermittents ont l'aspect extérieur d'un cube en maçonnerie de $1^m,80$ de côté environ; la cavité parallélipipédique intérieure mesure 1 mètre de côté sur $1^m,20$ de hauteur; à l'intérieur, les parois sont garnies de briques réfractaires, tandis qu'à l'extérieur ce sont des briques ordinaires; quant à la sole, elle est constituée par des briques de chaux comprimée, de magnésie ou même par une simple couche de poudre de chaux battue.

La voûte possède trois trous pour le passage des trois charbons, lesquels mesurent $0^m,10$ de diamètre; ils sont réunis par l'intermédiaire d'un porte-charbon métallique, à une grosse tige de fer qui transmet le courant de la machine et permet de régler la position des charbons. D'après E. Piérard, on obtient en moyenne, pour un fonctionnement de quatre heures et une dépense de 220 kilowatts, 180 kilogrammes de carbure de calcium pouvant être considéré comme pur, c'est-à-dire 1.080 kilogrammes par vingt-quatre heures, ou $4^{kg},88$ par kilowatt-jour.

Quant à la dépense occasionnée par l'usure des électrodes, elle peut s'établir en considérant que la consommation des trois charbons est de 5 à 6 kilogrammes par opération de quatre heures, ce qui représente une dépense moyenne de 30 francs par tonne de carbure produite.

Fours de l'Usine de Spray. — L'usine de Spray (Caroline du Nord), composée de trois corps de bâtiments, possédait, en 1897, une turbine actionnant les dynamos génératrices et deux fours électriques pour la production du carbure; deux appareils mécaniques étaient en outre destinés, l'un à la pulvérisation de la chaux et du coke, l'autre au mélange de ces deux substances. Les fours électriques (*fig.* 116 et 117) ont leurs façades ouvertes et sont placés à côté l'un de l'autre; ils sont construits en briques. La base de chaque four a une surface

intérieure de 91 × 75 centimètres environ ; la partie supérieure, élevée d'environ 2m,50 au-dessus du sol, se termine par une sorte de cheminée servant à l'évacuation des gaz dégagés au cours de la fabrication. Une plaque de fer de 4 à 5 centimètres d'épaisseur occupe le fond des deux fours : deux plaques de charbon constituent l'une des électrodes du four ; leur entre-

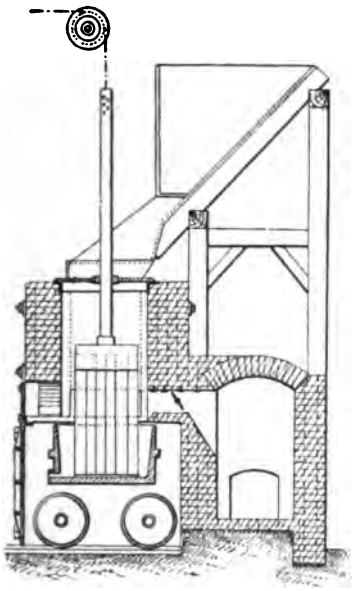


Fig. 116. — Fours de l'usine de Spray (coupe latérale).

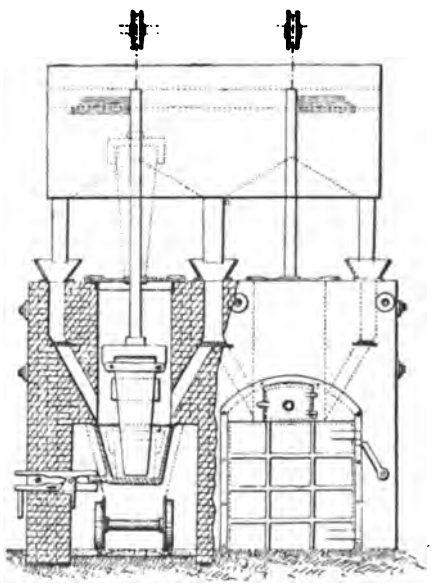


Fig. 117. — Fours de l'usine de Spray (coupe de face).

tien et leur changement n'occasionnent qu'une faible dépense, car elles peuvent être réparées avec les charbons provenant des résidus de l'électrode supérieure.

Celle-ci est composée d'un faisceau de six charbons réunis côte à côte et placés dans une enveloppe protectrice en fer ; les interstices sont remplis avec un mélange de coke pulvérisé et de goudron versé à chaud, de sorte que les charbons et l'enveloppe deviennent solidaires et ne forment qu'un seul bloc très compact. Cette électrode est maintenue verticalement par une mâchoire métallique fixée à l'extrémité d'une tige de cuivre,

qui est elle-même reliée à une chaîne passant par une poulie fixée à la partie supérieure du four et qui va s'enrouler sur un volant placé sur le côté du tableau de distribution. L'ouvrier chargé de la surveillance du four peut manœuvrer ce volant à la main, et par suite abaisser ou élever l'électrode selon les nécessités.

Les matériaux employés pour la fabrication du carbure de calcium sont la chaux et le coke. Ces deux substances sont d'abord réduites en poudre fine par leur passage entre les cylindres d'un pulvérisateur, puis mélangées dans les proportions établies une fois pour toutes. Elles forment alors une poudre homogène que l'on transporte dans le voisinage des fours électriques ; on effectue la charge de ceux-ci en jetant quelques pelletées du mélange sur la plaque qui porte l'électrode inférieure ; on établit la réaction en amorçant l'arc entre les deux électrodes.

L'ouvrier qui est chargé de surveiller le four en cours de fonctionnement est placé près du tableau de distribution, à portée du volant servant à élever et à abaisser l'électrode supérieure ; son travail, pendant la fabrication du carbure, consiste à maintenir l'arc, en observant constamment les indications du voltmètre et de l'ampèremètre, et à élever l'électrode supérieure jusqu'au bout de sa course au fur et à mesure que l'opération s'effectue. Quand cette tige en est arrivée à ce point, c'est signe que l'opération est terminée ; on supprime alors le courant et on l'envoie dans l'autre four ; lorsque le carbure est solidifié après refroidissement, on le retire de l'appareil ; il a grossièrement la forme d'un prisme rectangulaire vertical recouvert sur sa surface extérieure de scories contenant du carbone, de l'oxyde, du carbonate et du carbure de calcium. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, l'emploi d'un mélange pulvérisé de chaux et de coke présente un grand nombre d'inconvénients et il est préférable d'utiliser un mélange composé de fragments de taille moyenne. Différentes analyses des matières premières ont été faites ; une première analyse du mélange de chaux et de coke a donné les résultats suivants :

1° ANALYSE DE LA CHAUX

Eau et acide carbonique	4,550
Silice	0,280
Acide phosphorique	0,014
Oxyde de fer et d'aluminium	1,580
Oxyde de calcium	88,860
Oxyde de magnésium	4,270
Alcalis, acide sulfurique et pertes	0,446
	100,000

2° ANALYSE DU COKE

Humidité	0,4000
Cendres	8,6000
Soufre	0,4800
Phosphore	0,0055
	9,4855 0/0

La seconde analyse a donné les résultats suivants :

1° ANALYSE DE LA CHAUX

Eau et acide carbonique	4,020
Silice	0,340
Acide phosphorique	0,015
Chaux	89,000
Ammoniaque, acide sulfurique et pertes	0,605
Magnésie	4,380
Oxyde de fer et d'alumine	1,640
	100,000

2° ANALYSE DU COKE

Humidité	0,50
Cendres	6,50
	9,00

Fours du Niagara. — La partie inférieure de ces fours est ici constituée par un chariot en fer *a* pouvant rouler sur rails et dans lequel le carbure de calcium se forme ; au fur et à mesure que la réaction se produit et qu'on ajoute par conséquent une nouvelle portion du mélange, on élève le charbon supérieur *b* (*fig.* 118 et 119) ; lorsque l'opération est complètement terminée, c'est-à-dire lorsque le chariot est rempli, les crayons *b* sont soulevés au-dessus des bords de celui-ci, et l'on

peut alors, après avoir ouvert la porte *c*, retirer le carbure ; on le remplace par un chariot vide, puis on abaisse de nouveau les crayons sur le fond du chariot ; on introduit le mélange dans le four et l'opération recommence. Le fond du chariot est recouvert d'une couche de charbon de 10 à 20 centimètres d'épaisseur ; quand le contenu de chaque four est suffisamment refroidi, ce qui demande huit à douze heures environ,

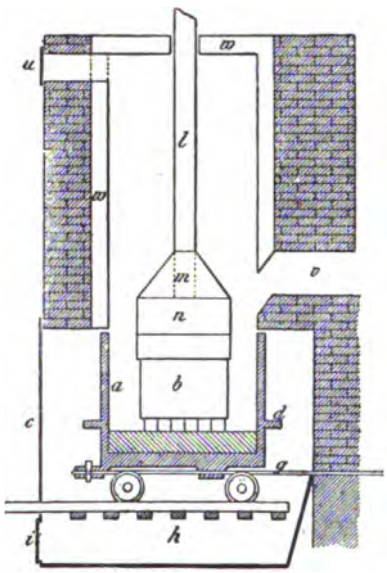


Fig. 118. — Four du Niagara (coupe latérale).

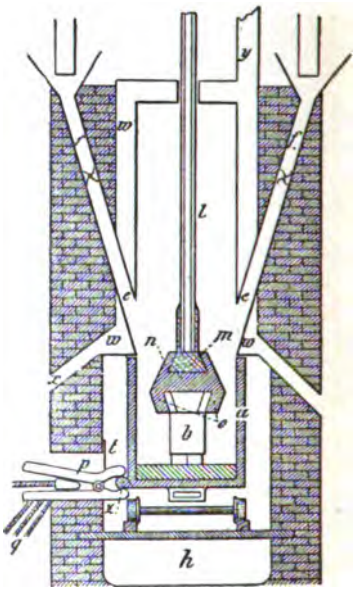


Fig. 119. — Four du Niagara (coupe de face).

on enlève la caisse au moyen des tourillons *d* et on la renverse ; son contenu est jeté sur une grille en fer où le carbure reste, tandis que le poussier non transformé tombe dans une pièce inférieure où on le recueille pour servir à une nouvelle opération.

C'est au moyen des canaux *e* ayant une largeur égale à celle du chariot que se font les charges du mélange de chaux et de charbon ; afin de faciliter et de régler la distribution, les tiges *f* qui portent quatre lames s'étendent sur toute la largeur du chariot. Elles sont animées d'un mouvement rotatoire automa-

tique, et la quantité de matière fournie au four est d'autant plus grande qu'elles tournent elles-mêmes plus vite. Une barre de fer *q* attachée au chariot permet de tisonner le four automatiquement; cette barre passe à travers le mur postérieur et reçoit un mouvement de va-et-vient assez rapide qui produit de légers chocs sur le chariot chaque fois qu'il s'arrête ou qu'il repart; une porte *t* sert de fermeture lorsque l'appareil est prêt à fonctionner. Ce four est entièrement clos; quand il est en marche, la porte *c* est fermée, mais la porte *u* est maintenue ouverte jusqu'à ce que l'oxyde de carbone formé dans la réaction ait remplacé l'air du four. On reconnaît qu'il en est ainsi lorsque la flamme bleue caractéristique sort par cette porte; on la ferme à ce moment, ce qui oblige les gaz à s'échapper par la cheminée *v*.

La partie supérieure du four est refroidie par une chemise d'air *w*, dans laquelle l'air circule constamment. L'air froid entre par les ouvertures *x* et l'air chaud est évacué par la cheminée *y*; les crayons de charbon reçoivent des soins tous particuliers, afin de les faire durer le maximum de temps possible.

Fours de Froges. — Le four qui sert à Froges pour la fabrication du carbure de calcium (*fig.* 120 et 121) est monté sur quatre roulettes et possède la forme d'un parallélipipède de $1^m,80 \times 1^m,50 \times 1^m,50$; il se compose simplement d'un bloc de graphite *a* [1], recouvert extérieurement d'un revêtement en fonte et percé d'une cavité *d*, communiquant à sa partie supérieure avec un orifice de chargement E; à sa partie inférieure, il est muni d'un trou de coulée B, placé en face d'une cuve C destinée à recueillir le carbure lorsqu'il est fondu.

L'électrode négative est constituée par la masse elle-même du four; dans ce but, elle est isolée du sol par les roulettes; on fixe les conducteurs du courant sur la paroi postérieure du four, au moyen de boulons. L'électrode positive est verticale; elle est constituée par une tige de charbon *d* de 20 centimètres

1. De Perrodil, *le Carbure de calcium et l'Acétylène.*

de côté serrée par quatre griffes dans une mâchoire dont les deux flasques servent à fixer les conducteurs du courant. Au moyen d'un système d'engrenages T, S, R, manœuvré par un volant, on peut déplacer verticalement l'électrode ; pour mettre en fonctionnement l'appareil, on remplit d'abord le creuset du mélange de chaux et de charbon, puis on abaisse progressivement l'électrode de manière à échauffer la masse et à former

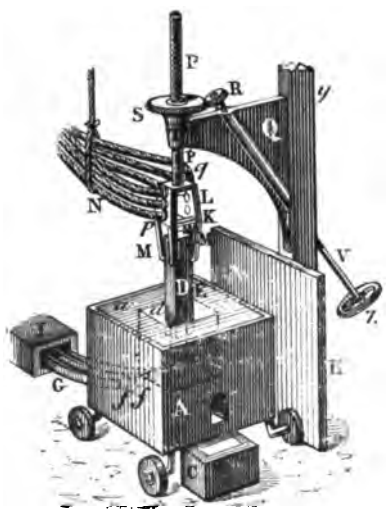


Fig. 120. — Four de Froges.

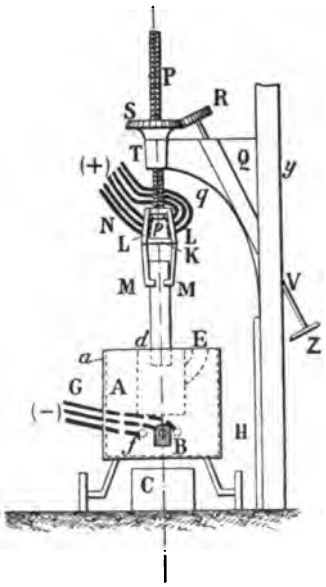


Fig. 121. — Coupe verticale du four de Froges.

ensuite un arc entre cette électrode et la matière contenue dans le creuset. L'ouvrier juge de l'état de la réaction d'après la grandeur et la couleur des flammes. Quand la réaction est terminée, on débouche le trou de coulée et on recharge le creuset. L'électrode reste plongée dans le creuset afin de ne pas interrompre le courant.

Four Knapp. — Ce four, qui date de 1902, a pour but « de pourvoir à la production du carbure de calcium de degré et de qualités uniformes et d'augmenter le rendement du produit

achevé » (brevet français n° 290.731). Pour arriver à ce résultat, l'inventeur a imaginé différents systèmes de fours dont la figure 122 représente l'un d'eux. L'appareil se compose en principe d'un récipient à ciel ouvert destiné à recevoir et à contenir la matière soumise au traitement, au travers de laquelle s'échappent les gaz de la réaction.

Dans le four sont disposées deux électrodes de polarité différente, mises en communication avec une source d'énergie électrique à courants continus ou alternatifs. Ces électrodes sont complètement plongées dans le mélange et cela dans le but de pouvoir distribuer la charge sur tout leur pourtour et de les protéger du contact de l'air pour éviter leur usure. Pour amorcer l'arc, on relie ces deux électrodes à un conducteur de résistance suffisante, qui peut être du coke pulvérisé, par exemple, et l'on charge le four avec le mélange des matières premières.

Par suite du dégagement de chaleur produit dans le four, il se forme bientôt une masse de carbure de calcium liquide *m*, ou « mare » qui se porte à la partie inférieure de l'appareil ; pour faire évacuer le carbure liquide et en même temps faire pénétrer une nouvelle quantité de matières dans le four, l'inventeur a imaginé différents dispositifs permettant de déplacer verticalement, l'un par rapport à l'autre, le carbure et les électrodes. Dans la figure 122, nous voyons un dispositif consistant à déplacer le récipient verticalement de haut en bas ; à cet effet, on peut joindre à l'appareil de nouvelles pièces destinées à maintenir sa hauteur. Au cours de l'opération, la masse liquide remplit le récipient, tandis que la matière à réduire vient tomber entre les deux électrodes ; le carbure est ainsi produit toujours dans les mêmes conditions et possède, par suite, une teneur et une qualité uniformes ; dans d'autres dispositifs, c'est le fond du récipient qui se déplace verticalement.

D'après l'inventeur, la revendication est relative à une « méthode de préparation du carbure, qui consiste à disposer des électrodes de polarités contraires dans une position verticale et rapprochées l'une de l'autre, à distribuer la charge des

matières premières autour des électrodes, à faire passer le courant électrique entre les électrodes, réduisant par là les parties adjacentes de la charge et produisant une mare initiale

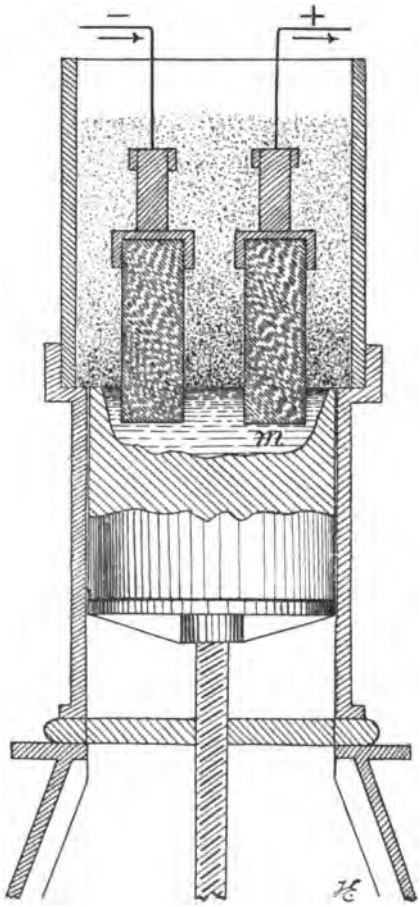


Fig. 122. — Four Knapp.

de carbure ; à maintenir la charge autour des électrodes à une certaine hauteur, de manière à conserver une partie considérable de la chaleur engendrée, et, par suite, à maintenir la mare de carbure à l'état de fusion, jusqu'à ce qu'elle déborde latéralement au-delà du champ de réduction, puis à déplacer

le carbure et la charge verticalement par rapport aux électrodes pour amener successivement les parties de la charge dans le champ de réduction. »

Ce four, qui présente un certain intérêt au point de vue du principe sur lequel il est construit, n'a pu encore, en raison des trop nombreux détails de construction qu'il nécessite, recevoir une application générale dans l'industrie du carbure de calcium.

Four Ducasse. — Dans ce four, l'inventeur a cherché principalement à utiliser le mieux possible toute la chaleur dégagée par les gaz produits dans le four et à répartir le foyer électrique au moyen d'arcs tournant sur toute la face intérieure du four. Le four se compose essentiellement d'un cylindre A construit en matière réfractaire et mauvaise conductrice de l'électricité, à la partie inférieure duquel se trouve un creuset de graphite, à fond séparé pouvant être déplacé verticalement en cas de réparation (*fig.* 123). Un trou de coulée I permet l'écoulement du carbure. Le creuset sert d'électrode et est par suite relié à l'un des pôles d'une machine à courants alternatifs. A la partie supérieure du four se trouve un dôme B en substance réfractaire pouvant s'élever ou s'abaisser à volonté au moyen d'un anneau O. Un joint d'amiante est placé entre ce dôme et le cylindre, de manière à rendre le four le plus étanche possible. Huit ouvertures sont pratiquées dans l'appareil : quatre d'entre elles sont destinées au passage des électrodes et les autres à l'introduction des matières premières.

Une large ouverture R pratiquée sur l'un des côtés du four possède deux tubulures, dont l'une est destinée au dégagement des gaz de la réaction et l'autre à dégorger le tube si la matière vient à l'obstruer. Les gaz sont amenés par une conduite autour des orifices L qui alimentent le four et aussi à la trémie d'alimentation du four, de sorte que les matières premières arrivent dans l'appareil fortement échauffées et, par suite, débarrassées de toute trace d'humidité. L'ensemble du four est à une distance du sol égale à 75 centimètres environ, de

manière à pouvoir visiter l'intérieur de l'appareil sans en enlever la partie supérieure.

Les quatre électrodes supérieures sont reliées aux bornes Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, et un système régulateur électrique permet de maintenir constante l'intensité du courant. Le courant n'arrive pas directement de la dynamo aux bornes, mais traverse

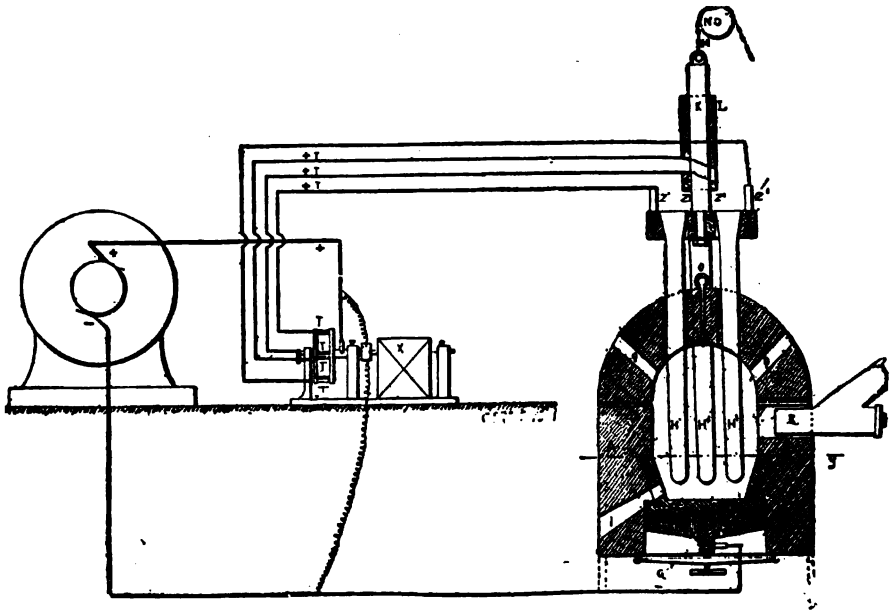


Fig. 123. — Four Ducasse.

d'abord un petit moteur d'un cheval environ, tournant à la vitesse de 3.000 tours par minute ; un balai frottant sur un disque amène le courant à la partie inférieure du creuset, tandis que quatre autres balais T^1, T^2, T^3, T^4 sont reliés électriquement aux bornes Z^1, Z^2, Z^3, Z^4. L'arc électrique jaillissant à l'intérieur du four fonctionne 3.000 fois par minute à chaque électrode supérieure, et en raison du dispositif adopté l'une des électrodes conserve toujours l'arc avant que celui-ci jaillisse à la suivante ; de plus, le rendement du four est très

élevé, par suite de la bonne utilisation de l'énergie calorifique dégagée au cours de la réaction.

L'industrie du carbure de calcium dans les pays étrangers. — Bien que cette industrie ne présente pas, en Amérique, un état très florissant, elle ne se trouve généralement pas dans les circonstances précaires que l'on rencontre dans presque toutes les contrées de l'Europe; c'est que, dans les États-Unis, la production et la vente de ce produit sont entre les mains d'une seule grande Société. Cette entreprise, qui a son usine de fabrication en amont des chutes du Niagara, reçoit les 5.000 chevaux qui lui sont nécessaires sous forme d'un courant alternatif à 2.250 volts. Chaque four absorbe un courant de 3.500 ampères sous 110 volts et produit environ 1.670 kilogrammes de carbure de calcium par jour. Les matières premières se composent de chaux éteinte et de charbon mélangés dans les proportions suivantes :

Chaux	1,00 tonne
Charbon	0,75 —

D'après la formule $CaO + 3C = CaC^2 + CO$, le mélange ci-dessus donne 1 tonne de carbure de calcium. Les industries du carbure de calcium et de l'acétylène sont étroitement liées et leurs bases sont de plus en plus solides aux États-Unis.

En Allemagne, la nouvelle entreprise de Zwickau, en Bavière, est soutenue et appuyée par des capitalistes locaux. La puissance hydraulique de Wolfstemer Ohe utilise actuellement trois turbines de 800 chevaux ; les fours pour la production du carbure sont du type ordinaire.

Pour l'importation en Allemagne du carbure, les chiffres indiquent, en 1902, un total de 11.287 tonnes contre 126 tonnes exportées seulement (d'après *l'Électricien*). Au premier trimestre de 1903, les importations ont atteint 6.417 tonnes, cela étant dû à l'arrêt de plusieurs usines productrices. L'impôt proposé de 11,6 par tonne est destiné à empêcher cet accrois-

sement. Les importations de carbure se divisent comme suit pour 1902 :

Norwège	2.150	tonnes
Autriche	2.170	—
Suisse	5.120	—
Suède	660	—
Amérique du Nord	913	—

Comme applications nouvelles du carbure, Kugelgen propose son emploi comme réducteur en métallurgie; mais Neumann a démontré le coût excessif d'un tel procédé. Ainsi, pour produire 100 kilogrammes de zinc, le coût du carbure serait de 48 marks, et pour 100 kilogrammes de laiton, de 110 marks. Un nouveau procédé de préparation de l'acétylène consiste à réduire en poudre le carbure de calcium et à le placer dans des paquets fermés. Quand la production du gaz est nécessaire, on mélange le carbure avec du sulfate de soude ou tout autre sel déliquescent dont l'eau de cristallisation agit lentement sur le carbure en produisant un courant de gaz lent mais régulier. Étant donné la faible température de production du gaz, les impuretés produites sont en quantité beaucoup plus restreinte.

En Italie, l'industrie du carbure de calcium fait des progrès énormes[1]. Depuis les succès obtenus par l'usine de Pont-Saint-Martin, près d'Ivera, qui a été installée en 1896, on a établi des fours dans toutes les régions où l'on peut mettre à profit l'énergie hydraulique. En 1897, la Société italienne des fours électriques de Rome a construit une usine à Narni ; quelques mois plus tard, la Société italienne du carbure de calcium, au capital de 3 millions de francs, a organisé une usine de 3.000 chevaux à proximité des chutes de Marmora. Au mois d'août de la même année, il s'est fondé à Turin une Société qui a établi à Saint-Marcello d'Aosta des fours actionnés par le courant de la Dora Baltea. L'accroissement de la production a occasionné un progrès énorme dans l'utilisation de l'acétylène, surtout depuis qu'on utilise, pour les transports,

1. D'après M. Cesare Pio.

la solution non explosive d'acétone. M. R. Memmo a calculé les conditions auxquelles la fabrication du carbure peut devenir rémunératrice. Il estime que le prix de revient de l'usine de fabrication ne doit pas dépasser 500 francs par cheval et que le coût de production, frais généraux compris, ne peut s'élever à plus de 120 francs par tonne. Il faut également que le capital de premier établissement puisse s'amortir en dix ans, et que le carbure ne coûte, sur place, plus de 250 francs la tonne, de manière que le consommateur puisse l'obtenir au prix de 300 francs. Il faut enfin prévoir un dividende d'au moins 6 0/0 pour les actionnaires. Actuellement, la plupart des usines italiennes ne remplissent pas ces conditions, mais elles parviendront facilement à les réaliser en raison du bon marché de l'énergie hydraulique.

Principaux centres producteurs de carbure de calcium. — Nous avons déjà cité quelques usines productrices de carbure de calcium; nous compléterons ces renseignements en indiquant quelques usines françaises et étrangères qui méritent d'attirer notre attention par la bonne qualité des produits qu'elles fournissent à l'industrie.

Dans son usine de Bellegarde (Ain), M. Bertolus se sert directement de courants triphasés pour la production du carbure de calcium[1]. Son usine a une puissance de 2.400 chevaux environ, et la puissance des fours électriques varie de 300 à 1.000 chevaux. Le principe du four est d'une extrême simplicité : chaque appareil comprend un creuset en graphite dans lequel plongent des potences fixées *ad hoc ;* chaque électrode est reliée par un câble à l'un des conducteurs du système triphasé. Le fond du creuset possède ou non, suivant le cas, un conducteur de retour du courant; la sole est mobile et peut par suite être remplacée très rapidement, ce qui est un grand avantage; de plus les électrodes peuvent être animées d'un mouvement vertical; on peut obtenir à volonté, avec cet

1. *L'Électrothermie à l'Exposition de* 1900. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris.

appareil, soit du carbure coulé, soit du carbure en pain. Dans certains cas, on monte directement les trois fours sur le système ; mais l'emploi d'un four unique présente, paraît-il, l'avantage d'une plus grande régularité.

M. Bertolus a exposé, en 1900, à côté de différents échantillons du carbure de calcium, coulé, moulé, concassé, granulé, etc., un énorme bloc de carbure provenant d'un four à courants triphasés de 1.000 chevaux et pesant 1.200 *kilogrammes*. Le pouvoir éclairant de l'acétylène produit par ce bloc serait égal à celui du gaz de houille contenu dans un des immenses gazogènes de la Ville de Paris, dont la contenance est de 6.000 mètres cubes.

La Compagnie française des carbures de calcium de Séchilienne (Isère), utilise une chute de la Romanche, au-dessus de Vizille ; le carbure qu'elle produit est uniquement du carbure coulé ; ce composé est livré sous différentes grandeurs : tout-venant, millet (000), lentille (00), maïs (00), noisette (0), noix (1), œuf (2). Le carbure fin est destiné au traitement de la vigne (oïdium). Pour protéger le carbure contre l'humidité atmosphérique, cette Société l'enrobe au moyen de pétrole ; naturellement la couche protectrice est assez faible pour ne pas empêcher l'attaque du carbure par l'eau des appareils à acétylène.

MM. P. Corbin et Cie, dont l'usine est à Chedde (Haute-Savoie), utilisent une partie de la puissance de leurs machines à la fabrication du carbure, et cette fabrication a lieu à courant continu. La Compagnie générale de l'Électrochimie a exposé, en 1900, les matières premières de fabrication extraites de ses concessions, anthracite et calcaire. Le calcaire répond très bien à la fabrication du carbure, car il est très pur, à 98 0/0 ; l'anthracite ne présente pas le même avantage, car, comme tout celui de la région des Alpes, il contient de grandes quantités de cendres ; ces cendres, qui représentent 25 0/0 de la totalité, possèdent la propriété assez curieuse de renfermer près des 9/10 de silice pure permettant d'obtenir, à côté du carbure de

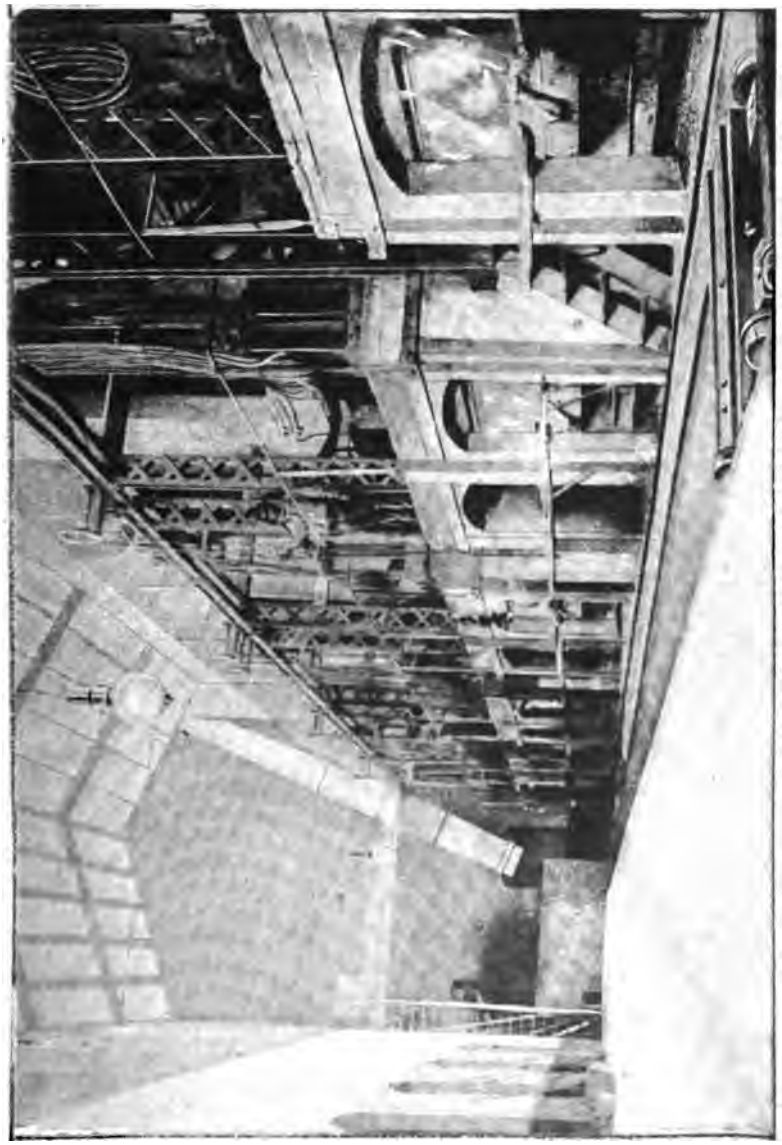


FIG. 124. — Vue générale de la salle des fours à carbure de calcium de l'usine de Méran (Tyrol), installée par la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux.

calcium, des ferro-siliciums à des richesses de 25 à 50 0/0 de silicium par une simple addition de tournure de fer dans le four. En 1899, la production de cette société a été de 4.000 tonnes.

MM. Rochette frères fabriquent également du carbure dans leur usine d'Épierre (Savoie); de même la Société l'Inexplosible (usine à Saint-Félix, près Saint-Michel, Savoie), la Société des carbures métalliques (usine à Notre-Dame de Briançon, Savoie), la Société électrochimique du Giffre (usine à Pont-du-Giffre, Haute-Savoie), et la Société électro-métallurgique de Saint-Béron (Isère), fabriquent des carbures de différentes grosseurs et de différentes qualités. La Volta Suisse, l'usine de Jaïce en Bosnie, les usines de Trollhömtan (Suède) et de Hasslung (Norwège) fabriquent des produits de très bonne qualité. La Société piémontaise pour la fabrication du carbure de calcium présentait, en 1900, un bloc de 500 kilogrammes de carbure obtenu au four Memmo.

Les principales Compagnies de carbure de calcium allemandes sont : Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, de Francfort-sur-le-Mein (usines de Rheinfelden, sur les chutes du Rhin, et de Bitterfeld) et Kunheim et C°, de Berlin (usine de Grube Ilse, Basse-Lusace).

CHAPITRE IX

PRÉPARATION ET FABRICATION INDUSTRIELLE DES MÉTAUX DANS LE FOUR ÉLECTRIQUE

Métaux alcalino-terreux. — Électro-métallurgie du manganèse par le procédé Gin. — Zinc. — Procédé Salguès. — Four électrique Côte et Pierron pour la fabrication du zinc. — Nickel. — Four électrique Gin pour la préparation du vanadium et de ses alliages. — Chrome. — Procédé Fievet et Germot pour l'obtention du chrome au four électrique. — Ferro-chrome. — Silichromite. — Tungstène, molybdène. — Cuivre. — Mercure. — Zirconium et thorium.

Métaux alcalino-terreux : calcium, baryum, strontium. — Ces métaux ont été obtenus par Davy par l'électrolyse de leurs oxydes : le métal, libéré par la décomposition due à l'action du courant, était recueilli dans du mercure formant cathode à l'état d'amalgame, d'où l'on chassait ensuite le mercure par distillation. Bunsen et Mathiessen obtinrent les métaux purs par l'électrolyse de leurs chlorures. Dans ces dernières années, M. Borchers a pu réaliser un électrolyseur destiné à la préparation de ces métaux, mais qui donne naissance à des pertes considérables dues à la formation de globules métalliques qui viennent brûler à la surface du bain et qui en abaissent d'autant le rendement. Enfin l'usine de Bitterfeld vient de résoudre la question de la préparation électrolytique industrielle du calcium métallique.

Avec le four électrique, on peut au contraire obtenir facilement ces métaux : « Il suffit, dit M. Moissan[1], de placer, en effet, dans la cavité d'un four en chaux, une certaine quantité de magnésie qui est absolument stable aux températures les

1. Moissan, *Comptes Rendus*, 20 février 1893.

plus élevées de l'arc, et de disposer par dessus un creuset de charbon de cornue contenant le mélange de charbon et d'oxyde à réduire. » Lorsque le métal se volatilise facilement, on fait traverser l'appareil par un courant d'hydrogène, et les vapeurs métalliques vont se condenser dans un récipient que l'on refroidit continuellement. C'est ainsi que peuvent être préparés le *calcium*, le *baryum* et le *strontium*. La préparation de ces métaux au four électrique peut s'expliquer par la formation, au début de l'expérience, d'un carbure du métal qui se dissocie ensuite par la haute température de l'arc, en mettant en liberté le métal et en laissant le carbone dans le creuset.

Manganèse. — L'existence de ce métal, a été signalée en 1774, par Scheele, dans la *magnésie noire* (bioxyde de manganèse), et son isolement a été effectué par Gahn. En décomposant le carbonate de manganèse par le charbon à la température du rouge blanc dans un creuset très réfractaire, H. Sainte-Claire Deville a pu obtenir ce métal. On peut également le préparer en réduisant l'oxyde brun de manganèse par l'aluminium en poudre, d'après le procédé Goldschmidt. Ce procédé est aujourd'hui employé industriellement. Dans les laboratoires, on prépare le plus souvent ce métal, en réduisant le protoxyde de manganèse par le carbone.

L'emploi du four électrique permet de transformer ces réductions longues et pénibles en véritables préparations de cours. Dans ce but, M. Moissan a fait agir la chaleur de l'arc voltaïque sur un mélange de protoxyde de manganèse pur MnO et de charbon. Avec un courant de 300 ampères sous 60 volts, la réduction s'effectue complètement en cinq ou six minutes ; au fond du creuset, il reste un culot de carbure de manganèse ; avec un arc de 100 ampères et 50 volts, la réduction s'effectue un peu plus lentement et demande dans ce cas dix à quinze minutes.

Si l'on opère en présence d'un *excès de charbon*, le métal se sature de carbone, et l'on obtient alors des fontes, qui, analysées, ont donné à M. Moissan les résultats suivants :

	1	2	3	4
Manganèse.....	85,00	85,82	90,60	94,06
Carbone.....	14,59	13,98	10,20	6,35

Si, au contraire, la réduction s'effectue en présence d'un *excès d'oxyde*, la quantité de carbone diminue beaucoup, et l'on n'obtient plus, dans certains culots, que 4 à 5 0/0 de carbone. Ainsi préparée, la fonte de manganèse à faible dose de carbone peut se conserver facilement dans des vases ouverts; mais, lorsque le carbone est en plus grande proportion et que, par suite, la quantité de carbure augmente, l'humidité de l'air le décompose assez rapidement. En plaçant quelques petits fragments dans l'eau, ceux-ci se transforment en vingt-quatre heures et fournissent un dégagement gazeux composé d'hydrogène et de carbure d'hydrogène.

Le manganèse a de nombreux usages dans la métallurgie : en réduisant par le charbon dans le haut-fourneau des mélanges d'oxyde de manganèse et de minerais de fer, on obtient des *ferro-manganèses;* ces ferromanganèses sont très employés dans la métallurgie du fer et de l'acier à cause de la propriété qu'ils possèdent de débarrasser la fonte de fer, du silicium et des oxydes qu'y forme le passage de l'air (convertisseur Bessemer), et de fournir la quantité de carbone nécessaire à la constitution de l'acier. MM. Troost et Hautefeuille ont établi que le manganèse peut enlever au fer les substances étrangères : 1° parce qu'il dégage une plus grande quantité de chaleur en s'unissant à ces substances; 2° parce que l'oxydation et la scorification des composés de manganèse ainsi produits dégagent plus de chaleur et sont par conséquent plus faciles que celles des composés correspondants du fer.

Électro-métallurgie du manganèse par le procédé Gin. — Le premier essai de fabrication industrielle du manganèse métallique fut tenté, en 1839, à Sheffield, par Marshal Hath. Le Dr Prieger, de Bonn, obtint, en 1866, du ferro-manganèse à la teneur de 70 à 80 0/0 et, à la même époque, Henderson

fabriqua, à Glascow, des spiegels à 20 et 25 0/0 de manganèse. En 1868, les usines de Terrenoire entreprirent la fabrication au creuset d'un ferro-manganèse à 80 0/0, dont le prix de revient était de 3.300 francs par tonne. L'industrie du ferro-manganèse fut définitivement créée, en 1878, par les mêmes usines, qui obtinrent des alliages à 80 et 84 0/0.

M. Gin a breveté un procédé des plus ingénieux, qui n'a pas seulement pour but de produire du ferro-manganèse, mais principalement d'assurer un rendement très élevé dans la production du métal. « L'un des points les plus importants du brevet[1] réside, en effet, dans l'abaissement de la température de régime du four électrique par la scorification de l'oxyde de manganèse à l'état d'oxyde double mangano-barytique ou mangano-sodique. Jusqu'à ce jour, les électro-métallurgistes n'ont attaché qu'une médiocre importance à la scorification des minerais, et comme au four électrique on fond avec facilité toutes les gangues possibles, ils ont considéré la question comme négligeable. Or certains métaux ont un point de fusion inférieur à celui de leur oxyde le plus stable; il en résulte que, si l'oxyde seul est soumis à l'action du four électrique, la température développée sera nécessairement plus élevée que celle de fusion du métal ; et si ce dernier a un palier de fusion assez court, c'est-à-dire si ses températures de fusion et d'ébullition sont peu éloignées, il y aura des chances pour que l'on atteigne et même que l'on dépasse la température d'ébullition, ce qui entraînera naturellement la perte partielle ou totale du métal à recueillir. Si, au contraire, l'oxyde considéré est scorifié préalablement par combinaison avec un autre corps non réductible dans les conditions de l'expérience, et tel que sa présence abaisse la température de fusion jusqu'à une limite convenable, la réduction du métal et la formation du bain fluide que l'on recherche, deviendront possibles sans volatilisation exagérée. »

D'après M. Gin, la température de fusion du manganèse se-

1. D'après un *Mémoire sur l'électro-métallurgie du manganèse en Russie, par le procédé Gin* (*Bulletin Technologique*, juillet 1904).

rait comprise entre 1.200° et 1.400° ; le Dr Heraeus, de Hanau, lui assigne un point de fusion voisin de 1250°.

Le procédé Gin consiste à mélanger tout d'abord au minerai des matières qui le scorifient ou le dissolvent en abaissant son point de fusion au-dessous de la température d'ébullition du métal. Pour arriver à ce résultat et récupérer en même temps un sous-produit ayant une certaine valeur commerciale, on additionne le minerai d'une certaine proportion de sulfate de sodium préalablement déshydraté, et le tout est chauffé au four électrique en présence d'une proportion suffisante de carbone. L'ensemble des réactions qui se passent se résume dans l'équation suivante :

$$15MnO^2 + 3SO^4Na^2 + 11C = 3MnO^3Na^2 + 4Mn^3O^4 + 3SO^2 + 11CO.$$

Les minerais contiennent toujours une certaine quantité de silice qui, en se combinant avec l'oxyde de sodium et les terres, forme un silicate de composition multiple qui facilite la scorification. Pour établir le prix de revient d'une tonne de ferro-alliage, M. Gin part d'un minerai dont la composition centésimale peut être la suivante :

MnO^2	78,30 0/0	Mn = 50,6 0/0
MnO	1,42	
Fe^2O^3	4,80	
SiO^2	9,00	
CO^3Ca	5,00	

Il est à remarquer qu'à partir d'une certaine proportion de fer dont la limite inférieure est caractérisée par la formule ($9Mn^3C + Fe^3C$), le ferro-manganèse résiste parfaitement à l'action de l'air et ne se délite pas. M. Gin augmente donc la teneur en fer des minerais par l'addition d'une faible quantité de pyrite. D'après les calculs faits par cet ingénieur, une tonne de ferro-manganèse équivaut à 2.100 kilogrammes de minerai. En tenant compte des dépenses relatives au coke, au sulfate de sodium et aux électrodes et des bénéfices réalisés par la fabrication des sous-produits, on arrive à un prix de 144 francs

par tonne de ferro-manganèse. Le prix de revient d'une même quantité d'alliage fabriquée dans le haut-fourneau revenant environ à 220 francs, il est facile de voir que la fabrication du ferro-manganèse au four électrique, entreprise dans les conditions de production d'énergie et d'approvisionnement dont on peut disposer dans certaines contrées, comme au Caucase, par exemple, permet d'obtenir le métal avec une économie de près de 90 francs sur le prix de revient des hauts-fourneaux.

Glucinium. — La glucine, ou oxyde de glucinium a été découverte, en 1798, par Vauquelin, dans l'émeraude de Limoges, qui est un silicate double de glucinium et d'aluminium correspondant à la formule $Gl^3Al^2(SiO^3)^6$; en traitant à froid par l'acide sulfurique le produit de la calcination au rouge blanc d'un mélange de 1 partie d'émeraude et de 2 parties de fluorure de calcium, et en électrolysant le fluorure double de glucinium et de potassium, on obtient le glucinium.

M. Lebeau, qui a réalisé cette préparation du métal par électrolyse, a cherché à obtenir le glucinium au four électrique en réduisant la glucine GlO par le charbon. Il a obtenu un carbure défini; mais la température nécessaire à la réduction de la glucine étant très élevée, il n'a pu obtenir le métal, soit en soumettant à la chaleur de l'arc un mélange de charbon et de glucine en excès, soit en chauffant le carbure de glucinium avec de l'oxyde. M. Lebeau attribue cet insuccès à la carburation facile du glucinium à la température du four électrique et peut-être aussi à sa volatilisation. Il a pu cependant préparer des alliages de ce métal en réduisant l'oxyde de glucinium en présence d'un autre oxyde ou d'un métal[1].

Alliages de glucinium. — Pour obtenir un alliage de glucinium et de cuivre, on chauffe au four électrique un mélange d'oxyde de cuivre, d'oxyde de glucinium et de charbon; on obtient ainsi un lingot bien fondu constitué par un alliage

1. Lebeau, *Préparation des alliages de glucinium* (*Comptes Rendus*, 27 décembre 1897).

des deux métaux. Si l'on veut arriver à un très bon résultat, il est nécessaire que les substances soient mélangées bien intimement; dans ce but, M. Lebeau a préparé les deux mélanges suivants :

	1	2
Glucine	25 grammes	25 grammes
Oxyde de cuivre	50 —	190 —
Charbon	10 —	25 —

Ces mélanges ont été chauffés dans le four électrique à creuset de M. Moissan, pendant cinq minutes environ avec un courant de 900 ampères sous 45 volts. Dans le premier cas, on a obtenu un culot métallique pesant 45 grammes et dans le second cas un culot de 142 grammes; l'aspect de ces alliages ne présente pas une grande différence; sous le marteau, ils se brisent et possèdent une cassure rouge rosé; mais cette coloration n'est pas la véritable de l'alliage, car, au microscope, il est facile de reconnaître que le produit manque d'homogénéité; en effet, par l'action de la chaleur, on peut en séparer un alliage fusible jaune pâle, quelquefois presque blanc, qui est très pur; le résidu est un oxyde double de cuivre et de glucinium, de couleur rouge.

Les alliages à 5 0/0 se liment et se polissent très facilement; ils peuvent être martelés à chaud et à froid et ne s'oxydent pas à l'air; mais, sous l'action de l'hydrogène sulfuré, ils se ternissent légèrement; l'acide nitrique les dissout très facilement.

Un alliage composé de 0,5 partie de glucinium et de 99,5 parties de cuivre possède une grande sonorité. En suivant une marche identique à celle qui concerne la préparation des alliages cuivre-glucinium, on peut préparer également les alliages de glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène.

Zinc. — Procédé Salguès. — On a cherché depuis longtemps à modifier le traitement des minerais de zinc sur lesquels on opère encore aujourd'hui par distillation en tubes ou

cornues réfractaires et, malgré de nombreux efforts en vue de perfectionner cette méthode, on ne paraît pas y avoir réussi. M. Salguès a repris ces recherches par l'électrothermie[1], et a inventé un procédé qui fonctionne industriellement dans l'usine à carbure de calcium de Crampagna, dans le département de l'Ariège.

Ce procédé consiste à fondre dans un four électrique clos les minerais oxydés et sulfurés de zinc, additionnés de fondants appropriés, et à les mettre en réaction, soit entre eux, soit avec des matières complémentaires, telles que le fer, le carbone, etc. Il en résulte la formation d'une scorie ne contenant pas du tout de zinc, qui est coulée et rejetée, et la mise en liberté pour ainsi dire intégrale du métal, qui coule ou se volatilise suivant les conditions du travail ; s'il coule, il est recueilli au-dessous des scories ; s'il se volatilise, ses vapeurs sont recueillies à l'état métallique dans un appareil condenseur. On peut brûler ces vapeurs à leur sortie et les recueillir sous forme de blanc de zinc ; il ne reste guère que 1 0/0 environ de zinc avec les scories ; on peut de cette façon traiter des minerais actuellement délaissés et sans valeur, avec des rendements supérieurs à 90 0/0. Le blanc de zinc ainsi obtenu sert à de nombreux usages dans l'industrie et peut être de cette façon livré très facilement au commerce.

On peut de même traiter directement la *blende* ZnS, qu'il n'est plus nécessaire de griller pour la transformer en oxyde ; quand les minerais contiennent du plomb et de l'argent, ces métaux passent avec le zinc, et le rendement est toujours aussi élevé. Comme les chutes d'eau sont nombreuses dans les pays de montagnes, auprès des mines, on pourra ainsi traiter facilement sur place les minerais les plus variés, qui n'ont pu jusqu'à ce jour être transportés et traités au loin.

La teneur en zinc des minerais généralement traités varie de 40 0/0 à 45 0/0 ; mais on a pu traiter également des minerais

1. *L'Industrie électrique* (25 juillet 1903). — *Communication de M. Salguès à la Société des Ingénieurs civils de France.*

pauvres, ne contenant que 22 0/0 de zinc, et jusqu'à 35 0/0 et 40 0/0 de silice; avec des fours de 100 kilowatts, on obtiendrait facilement 200 tonnes par vingt-quatre heures.

Four électrique Côte et Pierron pour la fabrication du zinc. — MM. Côte et Pierron ont pris, en février 1904, un brevet relatif à un système de four réalisant l'extraction d'un

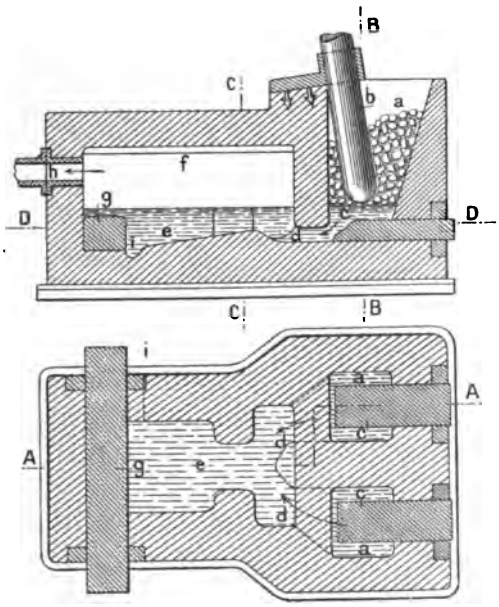


Fig. 125 et 126. — Four électrique pour la fabrication du zinc (coupes longitudinale et horizontale).

métal volatilisable de son minerai par déplacement au moyen d'un autre métal. Le procédé s'applique particulièrement à l'extraction du zinc de la *blende* ZnS par déplacement du métal au moyen du fer.

Dans ce four on opère : 1° la fusion séparée du minerai et du métal réactif, au moyen de l'arc électrique ; 2° le mélange des deux matières fondues dans un espace clos, en maintenant ce mélange à l'état liquide pendant toute la durée de la réaction, par effet Joule. Le métal volatilisable est recueilli par

condensation, tandis que le métal réactif combiné au métalloïde du minerai est évacué par coulée.

Le dispositif employé pour la réalisation de ce procédé est représenté par les figures; la figure 125 est une coupe verticale longitudinale du four, suivant la ligne AA de la figure 126; la figure 127 en est une coupe verticale transversale faite suivant la ligne BB de la figure 125; enfin la figure 126 en est une coupe horizontale faite suivant la ligne DD de la figure 125; dans toutes ces coupes, les mêmes lettres désignent les mêmes parties. Le four comprend deux creusets distincts *aa* destinés à recevoir la blende, ou sulfure de zinc dans l'un, et le fer dans l'autre.

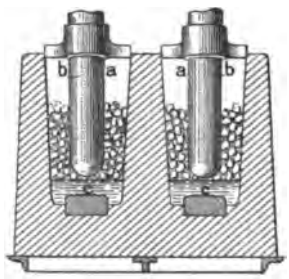


Fig. 127. — Four électrique pour la fabrication du zinc (coupe verticale transversale).

Dans chacun de ces creusets jaillit un arc entre les électrodes *b* et *c*. Lorsque le minerai et le fer sont fondus, ils s'écoulent par les couloirs *dd* et se mélangent sur la sole *e* de la chambre *f* où ils réagissent l'un sur l'autre. Le mélange est maintenu à l'état liquide pendant la réaction, par le passage du courant entre les électrodes *b* et *g*. Les vapeurs de zinc s'échappent par l'orifice *h* et la coulée du sulfure de fer se fait par le trou *i*. La réaction chimique qui se passe dans cette préparation se résume par l'égalité suivante :

$$ZnS + Fe = Zn + FeS.$$

Voici maintenant comment on procède à l'opération : On commence par amorcer le four en répandant sur la sole *e*, entre les électrodes *c* et *g*, du coke pulvérisé; on place la

blende et le fer dans leurs creusets respectifs et l'on fait jaillir les arcs entre les électrodes *b* et *c*. Lorsqu'une quantité suffisante de matière fondue est arrivée dans les couloirs *d*, on ne fait plus passer le courant qu'entre les électrodes *b* et *g*; le coke est porté rapidement à l'incandescence et échauffe la sole sur laquelle les matières fondues peuvent alors couler.

Le four électrique de MM. Côte et Pierron est[1], comme on le voit, d'un très haut intérêt, et son principe repose sur des données que l'on n'avait pas encore appliquées d'une manière si pratique; il est bien évident que les formes, dimensions, détails et matières employés pour la construction de ce four peuvent varier sans changer en rien la nature du procédé.

Nickel. — Dans un mémoire lu à la *North-Western Electric Association*, M. Horry a parlé de la préparation du nickel au four électrique. Le minerai traité contient 3 0/0 de nickel, 42 0/0 de soufre, du fer et de la silice. Les procédés antérieurs consistaient à griller le minerai le mieux possible; mais on arrivait bien difficilement à éliminer les derniers 7 0/0 de soufre, à moins de dépenses exagérées de temps et de combustible. Ce minerai grillé, renfermant encore 7 0/0 de soufre, est aujourd'hui mélangé à de la chaux et à du charbon, et soumis à la chaleur du four électrique; on obtient directement le métal à l'état de pureté; par l'application du même procédé, on arrive à séparer complètement le nickel d'avec le cuivre et le fer. Les fours sont en fonte et ont environ 3 mètres de longueur; les électrodes sont en charbon et d'une longueur de $0^{m},50$ environ. Au fur et à mesure que la réduction s'opère, le nickel métallique produit une diminution dans la résistance du circuit; le courant employé est de 1.500 ampères avec une tension de 100 volts.

Le nickel obtenu ne renferme pas plus de 0,02 0/0 de cuivre.

Vanadium. — C'est à Roscoë que l'on doit les recherches les plus importantes effectuées sur ce corps jusqu'à ces

1. *La Houille blanche*, juillet 1904 (Brevet n° 630 402).

dernières années : ce savant a montré combien la préparation de ce métal est difficile ; il a pu cependant l'obtenir en réduisant le bichlorure de vanadium par le gaz hydrogène, à l'état pur et sec ; mais il a fait remarquer que ce produit contenait encore une très faible quantité d'oxygène et 1,3 0/0 d'hydrogène.

M. Moissan a pu préparer au four électrique la fonte de vanadium, bien que cette recherche lui ait causé beaucoup de difficultés. Pour cela il est parti du métavanadate d'ammoniaque qui, par calcination, donne un oxyde vanadique d'un brun jaune assez facilement fusible. En mélangeant cet oxyde avec du charbon de sucre et en plaçant le tout à quelques centimètres d'un arc produit par un courant de 350 ampères sous 70 volts, la réduction ne s'effectue pas : il faut faire jaillir l'arc au contact de cette poudre et maintenir la chauffe au moins pendant vingt minutes si l'on veut arriver à un bon résultat; on obtient dans ces conditions, à la surface du mélange, de petits grains métalliques ayant la dimension d'une lentille. Dans une autre expérience, M. Moissan a opéré avec une intensité beaucoup plus forte. En employant un arc de 1.000 ampères et 70 volts, la réduction s'est effectuée complètement en quelques instants ; les fontes ainsi préparées contenaient 25,47 0/0, 25,68 0/0 et 17,56 0/0 de carbone.

On obtient donc, dans ces conditions, un carbure de vanadium contenant jusqu'à 25 0/0 de carbone. Dans le but de préparer des fontes renfermant moins de carbone, ce savant a poursuivi ses recherches de la façon suivante : il a mélangé 225^{gr},6 d'anhydride vanadique, extrait de cendres provenant d'une houille vanadifère, avec 74^{gr},4 de charbon de sucre, et le mélange résultant pesant 300 grammes a été chauffé au four électrique pendant cinq minutes, avec un courant de 900 ampères et 50 volts ; le vanadium obtenu contenait une proportion de carbone variant entre 10,5 0/0 et 15,9 0/0 ; dans une autre série de recherches effectuées en employant 20 parties de charbon pour 100 d'anhydride vanadique, M. Moissan a pu préparer des fontes contenant de 9,2 0/0 à 9,9 0/0 de carbone.

Ces essais ont été faits dans des tubes de charbon ; comme

l'anhydride vanadique fond très facilement, il faut, dans cette préparation, employer un courant électrique très intense et de courte durée; en chauffant, pendant deux minutes seulement, de l'acide vanadique pur dans un tube de charbon avec un courant de 1.000 ampères et 60 volts, et en ayant soin de faire arriver continuellement de l'hydrogène dans le tube, on peut obtenir une fonte de vanadium ne contenant que 5,3 0/0 à 4,4 0/0 de carbone. Avec une chauffe de trois minutes, on obtient 7,42 0/0 de carbone.

La fonte de vanadium à 5 0/0 possède une couleur blanche, une cassure brillante et métallique, inoxydable à l'air et une densité de 5,8 à 20°; elle brûle avec incandescence au rouge dans l'oxygène; le chlore l'attaque au rouge sombre sans incandescence; l'azote se combine facilement avec elle, et l'azoture formé ne se détruit qu'à une température très élevée; l'acide chlorhydrique ne l'attaque ni à froid, ni à chaud; mais l'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque très lentement.

Alliages de vanadium. — Malgré son point de fusion élevé, le vanadium peut donner, avec facilité, des alliages. Parmi les alliages que M. Moissan a particulièrement étudiés, citons tout d'abord celui de *fer et de vanadium* qui se prépare en chauffant pendant trois minutes, au four électrique, un mélange d'oxyde de fer, d'anhydride vanadique et de charbon de sucre, de manière à obtenir un produit final contenant 20 0/0 de vanadium. En employant un courant de 900 ampères et 50 volts, on obtient un culot homogène à cassure cristalline, de couleur gris blanchâtre; cette fonte contient 18,16 0/0 de vanadium, 72,96 0/0 de fer et 8,35 0/0 de carbone.

Pour obtenir l'alliage de *cuivre et de vanadium*, on chauffe au four électrique un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de cuivre et de charbon; on obtient alors un culot de couleur bronzée, d'une grande malléabilité, se limant facilement et possédant une dureté plus grande que le cuivre.

L'alliage d'*aluminium et de vanadium* se prépare en chauffant au fond d'un creuset de terre une certaine quantité d'aluminium

et en a maintenant fondue ; on projette à la surface du bain un mélange d'acide vanadique et de limaille d'aluminium : ce dernier métal agit comme réducteur, et il se produit une vive incandescence. Si l'on agite la masse, on obtient un alliage très peu dur, très malléable, se limant en empâtant l'outil ; il contient 2,5 0/0 de vanadium.

L'argent ne peut pas s'allier au vanadium, car si l'on chauffe au four électrique un mélange d'argent, d'anhydride vanadique et de charbon, dans le but d'obtenir un alliage à 10 0/0, on possède à la fin de l'expérience un culot composé de deux parties superposées : l'une qui est constituée uniquement par du vanadium sans trace d'argent, l'autre située au-dessous qui est formée d'argent sans trace de vanadium.

Pour résumer ce qui précède, il nous suffit de dire qu'on peut obtenir facilement au four électrique une fonte de vanadium contenant 4 0/0 à 5 0/0 de carbone en réduisant l'acide vanadique par le charbon[1] ; à la haute température de l'arc, le métal peut s'allier au fer, au cuivre, à l'aluminium mais non à l'argent.

Four électrique Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages. — Le principe du procédé imaginé par M. Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages, repose sur la grande conductibilité du *trioxyde de vanadium* V^2O^3 et sur la facilité avec laquelle on peut obtenir le trifluorure de vanadium VFl^3 en attaquant le trioxyde par le fluor en présence du carbone.

Supposons que l'on électrolyse du fluorure ferreux dissous dans du fluorure de calcium fondu et que l'on fasse usage dans ce but d'une électrode positive constituée par un mélange intimement aggloméré de trioxyde de vanadium et de carbone, l'électrode négative étant constituée par un bain de fer métallique.

Sous l'action du courant, le fluorure ferreux est décomposé : le fluor dégagé au contact de l'électrode positive

1. Moissan, *Étude de la fonte de vanadium* (*Comptes Rendus*, 8 juin 1896).

attaque le trioxyde de vanadium, qui cède son oxygène au carbone, tandis qu'il y a formation de trifluorure de vanadium, suivant l'équation :

$$6Fl + V^2O^3 + 3C = 2VFl^3 + 3CO.$$

Le trifluorure de vanadium qui a pris naissance dans cette réaction se dissout dans le fluorure de calcium et, à son tour, il est décomposé par le passage du courant : il se forme du vanadium métallique qui se combine avec le fer libéré à l'anode, et une certaine quantité de fluor, suivant la réaction :

$$2Fl^3 = 2V \text{ (cathode)} + 6Fl \text{ (anode)}.$$

Le fluor se porte de nouveau sur le mélange de carbone et de trioxyde de vanadium constituant l'anode, et le trifluorure de vanadium s'électrolyse encore une fois, et ainsi de suite. Le fluorure ferreux ne sert donc qu'à mettre en marche la réaction électrolytique en fournissant le fluor destiné à faire passer le vanadium de l'électrode positive à l'électrode négative.

Voici maintenant comment M. Gin[1] réalise pratiquement cette fabrication : il calcine tout d'abord un mélange d'acide vanadique et de charbon et obtient ainsi du trioxyde de vanadium. Celui-ci est additionné d'une proportion convenable de charbon de cornue et de brai pulvérisés, de manière à obtenir par un malaxage à chaud une pâte plastique et homogène. Lorsque cette pâte a été convenablement agglomérée dans un pétrin spécial chauffé extérieurement, on l'écrase au moyen de meules d'acier très pesantes ; puis on la pilonne et on l'étire avec un appareil semblable à ceux qui servent à la fabrication des électrodes en charbon, de manière à obtenir finalement des masses cylindriques ou prismatiques qui sont cuites à haute température à l'abri du contact de l'air.

1. Gin, *Communication à la Xe section du Ve Congrès international de Chimie à Berlin* (juin 1903).

Les électrodes ainsi fabriquées sont conservées jusqu'à leur emploi sous une couche de matière pulvérulente parfaitement sèche ; un faisceau d'un certain nombre d'électrodes semblables constitue l'anode *a* du four électrique (*fig.* 128). En raison de la haute température de fusion du vanadium et de ses alliages, il faut avoir recours à certaines dispositions particulières qu'il nous est inutile de décrire.

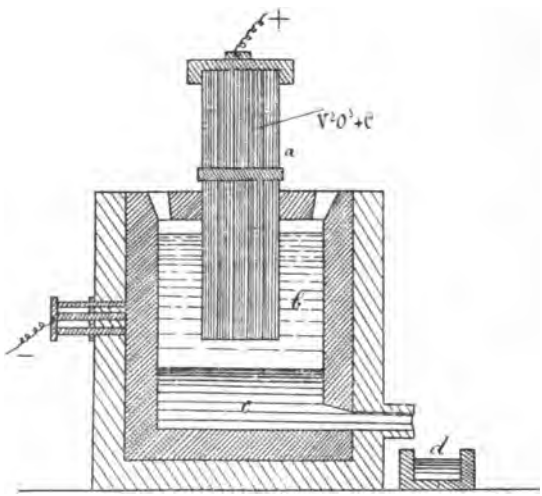


Fig. 128. — Four électrique Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages.

Bien que, comme il a été dit plus haut, le fluorure ferreux introduit dans le bain au début de l'opération ne serve que pour amorcer l'électrolyse, il n'en est pas moins vrai qu'une certaine quantité de fluor se perd, étant transformée en tétrafluorure de carbone gazeux au contact du charbon en excès dans le mélange constituant l'électrode positive. Aussi est-il nécessaire, pour compenser cette perte, d'ajouter de temps en temps au bain une certaine quantité de fluorure ferreux.

Le fer métallique *c* constituant la cathode est introduit par petites quantités dans le four après chaque coulée du ferrovanadium. On peut obtenir du vanadium presque pur en supprimant l'addition de fer ; mais la coulée devient alors très

difficile, et il est préférable d'extraire le vanadium à l'état solide, après refroidissement.

Le procédé Gin peut s'appliquer dans des conditions identiques à la fabrication industrielle des alliages du vanadium avec d'autres métaux, tels que le cuivre, l'aluminium, le manganèse, etc... Il suffit dans ce cas de remplacer le fer par le métal dont on veut obtenir l'alliage.

Chrome. — Ce métal, qui a été découvert par Vauquelin en 1797, existe dans la nature à l'état de chromate de plomb CrO^4Pb (*crocoïse*) et de chromite de fer FeO,Cr^2O^3, appelée encore *chromite* ou fer chromé. H. Sainte-Claire Deville l'a obtenu en très petite quantité en chauffant, à la plus haute température d'un bon fourneau à vent, un mélange de charbon et d'oxyde de chrome, dans un creuset de chaux.

On peut obtenir le chrome au four électrique en grandes quantités et avec la plus grande facilité en agissant soit sur le sesquioxyde de chrome, Cr^2O^3, préparé dans les laboratoires, soit sur la chromite; la réduction du sesquioxyde de chrome par le charbon au four électrique ne demande que quelques minutes. C'est à M. Moissan que l'on doit l'étude si intéressante de cette préparation. Pour la réaliser, il suffit de prendre un mélange de sesquioxyde de chrome calciné et de charbon placé dans un creuset et de soumettre le tout à l'action d'un courant de 100 ampères et 50 volts; le mélange est réduit facilement, et l'on peut obtenir ainsi un culot bien fondu de 110 grammes environ, en dix minutes; le produit obtenu contient de 8,60 0/0 à 11,92 0/0 de carbone et de 91,70 0/0 à 87,37 0/0 de chrome.

Il est possible d'affiner cette fonte en concassant le produit obtenu précédemment et en plaçant les différents fragments dans un creuset de charbon brasqué soigneusement à l'oxyde de chrome et recouvert du même oxyde. En soumettant de nouveau ce mélange à la température de l'arc, l'oxyde superficiel entre en fusion, puis le métal à son tour, et celui-ci perd peu à peu tout son carbone. Chauffé dans un courant de

chlore, ce métal se transforme en chlorure sans laisser aucune trace de charbon.

En agissant sur le fer chromé naturel FeO,Cr^2O^3, on peut effectuer la même réduction et l'on obtient alors un alliage fondu de fer et de chrome d'une parfaite homogénéité.

M. Moissan a également préparé le chrome en supprimant le creuset et en utilisant le four à tube précédemment décrit : dans le tube de charbon légèrement incliné au-dessous des électrodes, on place à sa partie supérieure le mélange aggloméré de sesquioxyde de chrome et de carbone (*fig.* 129); le tube chauffé à la température de 3.000° environ par l'arc qui jaillit entre les deux électrodes, laisse couler à son extrémité inférieure le métal liquide; on peut ainsi préparer le chrome d'une manière continue en remplaçant le mélange au fur et à mesure qu'il se réduit. M. Moissan a pu préparer de cette façon 20 kilogrammes de chrome métallique : la fonte obtenue contenait des quantités assez grandes de carbone.

En cherchant à affiner cette fonte en présence d'un excès d'oxyde, M. Moissan a remarqué que le métal ainsi préparé se saturait d'oxygène, tout en perdant son carbone. Il s'est alors servi d'une autre méthode consistant à affiner la fonte de chrome en présence de chaux fondue, et il a pu, en opérant chaque fois sur une quantité de métal de 750 grammes environ, retirer la plus grande partie du carbone contenu dans le chrome[1]; la réaction qui se produit est due à la combinaison du charbon et de la chaux, qui s'unissent pour donner du carbure de calcium.

Avec ce procédé, on obtient un métal à grain fin contenant de 1,50 0/0 à 1,9 0/0 de carbone; ainsi purifié, le chrome cristallise avec facilité, et l'on peut obtenir de magnifiques trémies de cristaux, ceux-ci atteignant une longueur de 3 à 4 millimètres; ils présentent à première vue l'aspect de cubes et d'octaèdres, et leur groupement rappelle celui des cristaux de bismuth. Le chrome cristallisé avait déjà

1. Moissan, *Recherches sur le chrome* (20 février 1893 et 16 juillet 1894).

été obtenu par Frémy en faisant réagir le sodium sur le chlorure de chrome. Pour obtenir du chrome ne donnant à l'analyse aucune trace de carbone, il faut se baser sur ce fait que, lorsque le chrome est presque décarburé dans l'expérience précédente, en présence de la chaux liquide et des gaz du four, il se produit une réaction inverse : tout le métal est ramené à l'état d'*oxyde double de calcium et de chrome* parfaitement cristallisé. M. Moissan a alors pris cet oxyde double et en a formé une brasque dans un four en chaux vive, et, au milieu il a refondu une certaine quantité de fonte de chrome; dans ces nouvelles conditions, le métal s'affine

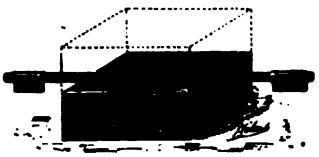


Fig. 129. — Four à tube de Moissan pour la préparation du chrome.

d'une façon parfaite, et l'on obtient un métal brillant, se limant et se polissant avec facilité. Ce produit est du chrome pur, ayant une densité de 6,92.

M. Moissan a démontré aussi que la réduction du fer chromé par le charbon au four électrique donnait facilement du ferrochrome.

Le chrome pur fond plus difficilement que la fonte du même métal ; son point de fusion est très supérieur à celui du platine ; lorsqu'il est bien exempt de fer, il n'a aucune action sur l'aiguille aimantée; lorsqu'il est poli, il est très brillant et légèrement plus blanc que le fer. Le chrome est inaltérable en présence de l'air ; chauffé à 2.000° dans l'oxygène, il entre en combustion et donne naissance à de nombreuses étincelles excessivement brillantes.

Le chrome en limaille, chauffé à 700° environ dans la vapeur de soufre, devient incandescent et se transforme en sulfure de chrome. Le silicium se combine facilement avec ce métal : si l'on chauffe au four électrique un mélange de chrome et de

silicium, on obtient un siliciure cristallisé, rayant le rubis et inattaquable par les acides. Le bore se combine également à ce métal pour donner un borure très nettement cristallisé. La plupart des acides l'attaquent à une température plus ou moins élevée : l'acide chlorhydrique gazeux donne au rouge sombre un protochlorure cristallisé; le même acide en solution étendue l'attaque seulement à l'ébullition; l'acide sulfurique concentré fournit un dégagement d'acide sulfureux; l'acide étendu réagit lentement à chaud et donne, à l'abri de l'air, un sulfate cristallisé de protoxyde de chrome de couleur bleue; l'acide nitrique fumant et l'eau régale ne l'attaquent pas; avec l'acide nitrique étendu il se produit une attaque très lente.

Cette préparation du chrome par M. Moissan permet d'aborder avec efficacité l'étude des alliages de ce métal; allié au cuivre ou à l'aluminium, il donne des résultats intéressants; un alliage de cuivre et de chrome contenant seulement 0,5 0/0 de ce dernier métal a une résistance presque deux fois supérieure à celle du cuivre seul et peut prendre un très beau poli en s'altérant moins que le cuivre au contact de l'humidité de l'atmosphère.

Procédé Fievet et Germot pour l'obtention du chrome au four électrique. — Il existe un procédé récent de préparation du chrome[1], basé sur le double effet de la scorification du fer par la silice et de la réduction de l'oxyde de chrome par le charbon.

La chromite ayant la formule $FeO.Cr^2O^3$, on comprend facilement que si l'on met en présence de cette matière un poids de silice correspondant à la quantité d'oxyde de fer contenue dans la chromite, la silice s'emparera de l'oxyde de fer pour donner un silicate de fer et laissera intact l'oxyde de chrome.

En faisant alors intervenir le charbon, celui-ci réduira l'oxyde de chrome, le métal se précipitant au fond du creuset. Si l'on

1. Brevet 314.198; 12 septembre 1901 (Fievet et Germot).

prend à titre d'exemple la chromite pure, la réaction qui se produit est la suivante :

$$FeO,Cr^2O^3 + SiO^2 + 2C = 2Cr + SiO^3Fe + CO^2 + CO.$$

Il suffit donc de mélanger intimement dans les proportions indiquées par la formule précédente, la chromite, la silice et le charbon et de soumettre ce mélange à la température élevée du four électrique; après fusion, on coule la masse et l'on obtient du chrome qui se précipite et une scorie qui surnage en se séparant très facilement du métal par refroidissement. Ce procédé permet d'obtenir et d'affiner le chrome en une seule opération.

Ferro-chrome. — La fabrication des ferro-chromes ou alliages de fer et de chrome contenant des proportions variables de carbone fut une des premières réalisées industriellement au four électrique; avant l'invention de cet appareil, la fabrication des ferro-chromes était entreprise uniquement au cubilot, et l'on ne pouvait obtenir par ce procédé que des produits peu commodes à écouler, par suite de leur faible fluidité. Ces ferro-chromes avaient une teneur de chrome voisine de 60 0/0 avec 8 ou 9 0/0 de carbone. Le grand inconvénient du cubilot était de produire des engorgements nécessitant parfois sa démolition; on eut alors l'idée, dans certaines usines, de créer des appareils démontables qui permettaient, si un engagement se produisait, d'extraire la masse de métal une fois solidifiée et de la réduire ensuite en petits fragments. On devine alors avec quel enthousiasme le four électrique fut substitué au cubilot : en effet la haute température qu'il permet d'atteindre rend impossible tout engorgement et permet l'obtention du ferro-chrome par coulée. La fabrication électrothermique de cet alliage a pris un grand essor dans certaines contrées, principalement en France et en Amérique.

Silichromite. — MM. Gin et Leleux ont donné ce nom à un produit[1] qu'ils ont obtenu en traitant au four électrique un

1. *L'Industrie Électrique* (1896).

mélange de fer chromé naturel, de sable (silice) et de charbon Le fer chromé étant composé d'un mélange de protoxyde de fer et de sesquioxyde de chrome (appartenant en minéralogie à la famille des Spinellides), et contenant en outre une très faible quantité d'alumine et de magnésie, on obtient, si l'on ajoute à ce minéral de la silice et du charbon, et si l'on soumet le tout à la température élevée de l'arc électrique, une masse fondue à texture cristalline; le silicium y constitue la matière prédominante. Le produit ainsi formé, ou silichromite, est extrêmement dur; on peut le pulvériser assez facilement à l'aide de broyeurs, et la poudre obtenue peut servir à fabriquer des meules et des polissoirs : c'est donc un corps se rapprochant par ses qualités du carborundum fabriqué en Amérique par M. Acheson.

Uranium. — L'uranium métallique a été préparé pour la première fois par Peligot en 1844, avec beaucoup de difficultés, en réduisant l'oxyde d'uranium par le potassium dans un creuset de platine. Zimmermann a repris en 1886 l'étude des propriétés de ce métal après l'avoir obtenu en réduisant le chlorure d'uranium par le sodium; mais les globules métalliques isolés que l'on obtient de cette manière sont peu nombreux. M. Moissan, qui a répété ces expériences, a remarqué que si l'on opère dans un creuset de platine, l'uranium obtenu est toujours souillé par des traces de ce métal : dans la préparation de Zimmermann, l'uranium renferme environ 2 0/0 de fer et une faible quantité de sodium. De plus, en raison de sa grande affinité pour l'azote, tous ces uraniums pulvérulents renferment une certaine proportion de ce gaz.

Avant de préparer l'uranium au four électrique, M. Moissan a cherché à effectuer sa préparation dans de meilleures conditions, en réduisant à la température d'un feu de bois très vif le chlorure double d'uranium et de sodium ($Cl^4U,2ClNa$) par un métal alcalin; la chaleur dégagée par la réaction est très vive et porte le cylindre de fer contenant le mélange au rouge cerise, en quelques instants; après refroidissement, on traite

d'abord la matière obtenue par l'alcool à 96°, puis par l'eau bouillie froide, et enfin on l'épuise par de l'alcool et de l'éther. L'électrolyse du même chlorure double permet également de préparer l'uranium, et, avec une marche régulière de 10 volts environ et 50 ampères, on peut obtenir au pôle négatif de petits cristaux métalliques.

Pour obtenir l'uranium au four électrique, M. Moissan a mélangé l'oxyde vert U^3O^8, obtenu par calcination de l'azotate d'uranium, avec du charbon de sucre cristallisé dans des proportions correspondant à 500 grammes d'oxyde d'uranium pour 50 grammes de charbon de sucre[1]. On place dans un creuset de charbon 500 grammes environ de ce mélange, et l'on chauffe pendant huit minutes avec un courant de 800 ampères sous 45 volts. On obtient ainsi un lingot fondu pesant 350 grammes environ. Si la chauffe a été convenablement conduite, on obtient dans ces conditions un métal ne contenant que très peu de carbone et même parfois aucune trace. Mais on peut y rencontrer une petite quantité d'oxyde qui fournit alors un métal brûlé n'ayant plus du tout le même aspect. Si l'on chauffe trop longtemps, on obtient une fonte, puis un carbure défini. Pour éviter l'action de l'azote, il est préférable de faire cette préparation dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités en utilisant le dispositif qui a été précédemment indiqué.

L'analyse effectuée sur le métal préparé par Moissan au four électrique a donné les résultats suivants :

	1	2	3	4
Uranium	99,121	99,106	98,021	99,520
Carbone	0,168	0,601	1,356	0,005
Scories	0,187	0,204	0,303	0,421

Le métal pur a des propriétés qui le rapprochent du fer : il se lime, se carbure, se trempe et s'oxyde comme lui; il se combine cependant plus facilement à l'oxygène que ce dernier;

1. Moissan, *Préparation et propriétés de l'uranium* (*Comptes Rendus*, 20 février 1893 et 18 mai 1896).

en poudre fine, il décompose lentement l'eau à froid ; l'action qu'il exerce sur les hydracides est de même plus énergique. Son affinité pour l'azote est si grande que, si dans sa préparation on ne prend pas de nombreuses précautions pour éviter l'action de ce gaz, il en renferme toujours une plus ou moins grande quantité. Bien exempt de fer, il n'exerce aucune action magnétique sur la boussole et il se volatilise beaucoup plus facilement que le fer dans le four électrique. Parmi les propriétés très curieuses de ce métal, il convient de citer celle découverte récemment par M. Henri Becquerel : l'uranium émet des radiations constantes qui peuvent rendre l'air conducteur, décharger les corps électrisés et produire des impressions photographiques[1].

Tungstène. — Le tungstène peut se préparer assez facilement sous forme de poudre métallique en réduisant au rouge l'acide tungstique dans un courant d'hydrogène; cette poudre fond avec beaucoup de difficultés : néanmoins Desprez et Riche ont pu, chacun de leur côté, en fondre de petites quantités.

La préparation du tungstène au four électrique s'effectue très facilement : M. Moissan a placé un mélange d'acide tungstique et de charbon dans le creuset du four, et en dix minutes environ, avec un courant de 350 ampères et 70 volts, il a obtenu un culot métallique d'environ 120 grammes. Si l'on prend soin d'ajouter un grand excès d'oxyde, on peut préparer le métal pur ; mais il est préférable de préparer d'abord un métal légèrement coloré et de le refondre ensuite dans une deuxième opération, en présence d'un grand excès d'acide tungstique. Le métal que l'on obtient dans ces conditions est très brillant, doué d'une grande dureté et possède une densité de 18,7. Quand le carbone est en excès, on obtient des fontes[2] pouvant contenir de 0,64 0/0 à 6,33 0/0 de carbone.

1. Jean Escard, *Les Phénomènes radioactifs*. Grand in-8° (3 francs, 1905). — Bernard Tignol, éditeur, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris.

2. Moissan, *Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires : tungstène, molybdène, vanadium* (*Comptes Rendus*, 29 mai 1893); et *Recherches sur le tungstène* (*Comptes Rendus*, 6 juillet 1896).

Ces fontes possèdent une cassure brillante et se recouvrent parfois d'une belle couche d'oxyde bleu de tungstène. Pour préparer le tungstène absolument pur, M. Moissan a chauffé directement au four électrique un mélange d'acide tungstique et de charbon de sucre. Les proportions employées étaient les suivantes : 800 grammes d'acide tungstique et 80 grammes de charbon de sucre pulvérisé; dans ce mélange, l'acide tungstique est en excès. Le tungstène étant un métal difficilement fusible, on chauffe pendant dix minutes en employant un courant de 900 ampères sous 50 volts. Le culot obtenu présente des parties superficielles bien fondues; mais la partie centrale est poreuse et ne touche au creuset de charbon que par quelques points. En évitant dans ces conditions la fusion complète de tungstène, le carbone du creuset peut se combiner et l'acide tungstique en excès se volatilise.

Le tungstène, préparé au four électrique comme il vient d'être indiqué, peut être complètement exempt de carbone. M. Deslandres, qui l'a examiné au spectroscope, a reconnu que le tungstène de M. Moissan était absolument pur. Ce métal n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée.

Le fluor l'attaque à la température ordinaire avec incandescence. Chauffé au four électrique avec le silicium et le bore, ce métal donne des produits doués d'une grande dureté et rayant le rubis avec facilité ; à l'air humide, il ne s'oxyde pas sensiblement lorsqu'il est fondu, mais l'eau chargée d'acide carbonique l'attaque à la longue ; le tungstène pur peut se limer et se forger facilement. Analysé, ce métal a donné les résultats suivants :

	1	2	3
Tungstène	99,76	99,82	99,87
Carbone	0,00	0,00	0,00
Scories	0,18	0,09	»

Son point de fusion est supérieur à celui du molybdène et du chrome.

Molybdène. — Pour préparer le molybdène au four électrique, M. Moissan est parti du molybdate d'ammoniaque pur

qu'il a réduit en poudre et introduit dans un creuset en terre réfractaire pouvant en contenir 1 kilogramme; on chauffe le creuset muni de son couvercle au four Perrot pendant une heure et demie, et, après refroidissement, on obtient un oxyde répondant à la formule MoO^2[1]. Cet oxyde est additionné de charbon de sucre dans les proportions de 30 grammes de carbone pour 300 grammes d'oxyde. Le bioxyde de molybdène est en excès. Après avoir tassé la poudre dans un creuset de charbon, on soumet celle-ci à l'action d'un arc produit par un courant de 800 ampères sous 60 volts pendant cinq minutes environ. On évite de fondre complètement le métal afin de laisser une couche solide au contact du creuset; sans cette précaution celui-ci serait attaqué rapidement par le molybdène fondu.

M. Moissan a obtenu dans ces conditions un métal tout à fait exempt de carbone, comme on peut du reste s'en rendre compte par les analyses suivantes :

	1	2	3	4
Molybdène.....	99,98	99,37	99,89	99,78
Carbone.....	0,00	0,01	0,00	0,00
Scories.....	0,13	0,28	0,28	0,17

En une heure, ce savant a pu préparer facilement plus de 1 kilogramme de métal pur. Si dans la préparation précédente on fait passer le courant pendant plus de six minutes, le molybdène obtenu se liquéfie et se combine au carbone du creuset pour former une fonte de couleur grise, dure et cassante. Cette fonte possède une densité variant de 8,6 à 8,9, suivant la quantité de carbone qu'elle contient; lorsqu'elle est saturée de carbone, elle fond plus facilement que le molybdène; lorsqu'elle en contient 5,5 0/0 environ, elle possède une teinte grisâtre; à 2,5 0/0, elle devient blanche; la fonte grise raye l'acier et le quartz.

Le molybdène pur a une densité de 9,01 et est aussi malléable que le fer; il se lime et se polit facilement, se forge à

1. Moissan, *Préparation et propriétés du molybdène* (*Comptes Rendus*, 29 mai 1893 et 17 juin 1895).

chaud et ne raye ni le quartz ni le verre. Vers 600°, il commence à s'oxyder et donne de l'acide molybdique se volatilisant lentement. Chauffé dans un courant d'oxygène pur, il s'enflamme entre 500° et 600°; de plus, si le courant d'oxygène est rapide, la combustion se continue d'elle-même sans qu'il soit nécessaire de maintenir une source de chaleur étrangère. L'hydrogène sulfuré, à 1.200°, le transforme en sulfure gris bleuté amorphe laissant une trace noire sur le papier. Le bore et le silicium se combinent à ce métal en donnant des composés cristallisés. L'action du carbone fournit des résultats intéressants : le tungstène chauffé dans une brasque de charbon se cémente et fournit par la trempe un acier plus dur que le molybdène pur; un excès de carbone fournit au four électrique un carbure cristallisé et défini dont nous avons parlé précédemment.

D'après les renseignements les plus récents, on aurait réalisé au Canada de grands progrès dans l'industrie électro-métallurgique, grâce auxquels le molybdène, métal relativement peu connu jusqu'ici et presque uniquement utilisé dans la teinture de la soie et de la laine, serait devenu un important article de commerce; de même que le vanadium, le molybdène, lorsqu'on le fait entrer dans la composition de l'acier, donne à celui-ci une résistance à la rupture toute spéciale.

Tantale. — Les préparations de ce métal par voie chimique avant les recherches de M. Moissan au four électrique ont d'abord été effectuées par Berzélius qui, en chauffant le fluotantalate de potassium avec du potassium, obtint une poudre grise mauvaise conductrice de l'électricité ayant une densité de 10,08. H. Rose a recueilli une poudre conductrice noirâtre ayant une densité de 10,78, en décomposant par le sodium le fluotantalate de ce métal. Children, en électrolysant l'acide tantalique par un fort courant, obtint un tantale cassant de couleur jaune rougeâtre. Enfin Marignac a préparé un alliage cristallisé de tantale et d'aluminium en décomposant un fluotantalate par l'aluminium.

Pour préparer ce métal au four électrique[1], M. Moissan a additionné l'acide tantalique (substance qui avait été regardée jusqu'ici comme infusible et irréductible par le carbone) d'une quantité de charbon déterminée par l'équation :

$$5C + Ta^2O^5 = 2Ta + 5CO.$$

Après avoir aggloméré ce mélange par la pression sous forme de petits cylindres, on le chauffe d'abord au four Perrot dans une brasque de charbon de sucre, puis dans un creuset de graphite, au four électrique. Si l'on veut obtenir une fonte ne contenant qu'une très faible quantité de carbone, il est nécessaire d'augmenter de 1/10 environ la proportion d'acide tantalique. Après dix minutes d'expériences, on obtient une masse métallique brillante, à cassure cristalline.

Certaines préparations ont fourni à M. Moissan des fontes ne contenant que 0,5 0/0 de carbone ; mais étant donnée la durée de l'opération, plus de la moitié du tantale est volatilisée ; cette fonte, peu riche en carbone, raye facilement le verre et le quartz; sa densité est de 12,79. Réduite en poudre fine et légèrement chauffée, elle prend feu dans le fluor à la température ordinaire en fournissant un dégagement de vapeurs donnant du fluorure de tantale par condensation. L'attaque du tantale par le chlore gazeux commence lentement vers 150°, augmente vers 200° et se produit avec incandescence vers 250°; il se produit un chlorure qui se sublime en longues aiguilles de couleur jaune orangé. A la température de 600°, le tantale s'enflamme dans un courant d'oxygène sec et continue à brûler avec incandescence si l'on maintient constante cette température. Le soufre, le sélénium, le tellure ne réagissent pas sur lui, même à 700°.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque le tantale avec formation d'un sublimé blanc dont la couleur devient foncée si l'on élève la température. Le gaz ammoniac est décomposé au

1. Moissan, *Préparation du tantale au four électrique* (*Comptes Rendus*, 27 janvier 1902).

rouge sombre par le tantale en poudre ; le gaz acide sulfureux est de même réduit avec incandescence vers 500° en produisant un abondant dépôt de soufre et un oxyde de tantale ; l'acide arsénique est également réduit au-dessous du rouge. La potasse en fusion l'attaque avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sel alcalin. Les acides isolés, sauf l'acide sulfurique, n'attaquent pas ce métal ; l'eau régale n'agit pas non plus, mais un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique l'attaque facilement. L'analyse d'échantillons de tantale préparé au four électrique a donné 0,5 0/0, 0,66 0/0, 1,1 0/0, 1,8 0/0 et 2,5 0/0 comme proportion de carbone combiné.

Titane. — Ce métal, qui a fait depuis longtemps l'objet de recherches d'un grand nombre de savants tels que Berzélius, Wöhler, Deville, Kern, n'a pu jusqu'ici être préparé à l'état de pureté à cause de sa grande affinité pour l'azote, et la plupart des échantillons obtenus renferment du potassium ou du sodium, du silicium, de l'oxygène et de l'azote. A la suite de réductions, dans le four électrique, de différents oxydes, M. Moissan a repris l'étude du titane. En chauffant avec un courant de 100 ampères sous 50 volts, de l'acide titanique placé dans un creuset de charbon[1], il obtint un oxyde de titane cristallisé bleu indigo ; avec une puissance de courant beaucoup plus grande (350 ampères et 70 volts), il obtint l'azoture de titane Az^2Ti^2.

Pour préparer le métal, la température doit être encore plus élevée de manière à dépasser la température de décomposition de l'azoture. En chauffant dans un creuset, avec un arc de 1.200 ampères et 70 volts, un mélange d'acide titanique et de charbon sans excès de ce dernier, M. Moissan a obtenu après refroidissement un culot dont la partie supérieure est fondue sur une épaisseur de 2 à 3 centimètres ; cette couche est constituée par une fonte de titane à cassure brillante et à teneur variable de carbone. Dans ces conditions, l'azoture métallique

1. Moissan, *Préparation et propriétés du titane* (*Comptes Rendus*, 11 février 1895).

est détruit, et le titane plus ou moins riche en carbone reste seul.

Pour obtenir du titane ne contenant que très peu de carbone, on commence par préparer de la fonte de titane par le procédé suivant : on forme un mélange intime d'acide titanique, préparé au laboratoire, et de charbon, et, après avoir comprimé et séché ce mélange, on le tasse dans un creuset cylindrique de charbon de 8 centimètres de diamètre. Celui-ci, qui contient environ 350 grammes de matière, est soumis à l'action d'un arc fonctionnant sous 60 volts et 1.000 ampères; après dix minutes d'expérience on arrête le courant, et lorsque l'appareil est suffisamment refroidi, on ouvre le four. Le creuset renferme alors une masse homogène qui n'a été fondue que sur une épaisseur de quelques centimètres; cette matière est entourée d'acide titanique fondu. Au-dessous du titane, se trouve une couche d'azoture jaune plus ou moins cristallisée, et tout au fond une certaine quantité d'oxyde de titane bleu contenant de petits cristaux. M. Moissan a pu ainsi obtenir dans une seule expérience environ 200 grammes de métal.

Cette fonte contenait plus ou moins de carbone selon les proportions de charbon et d'acide titanique mises en expérience; la proportion de carbone variait de 4,8 0/0 à 15,3 0/0. Pour obtenir du titane à teneur de charbon encore plus faible, on mélange cette fonte avec de l'acide titanique et l'on chauffe de nouveau le tout au four électrique avec le même courant que précédemment. En prenant soin également d'éviter l'action carburante de l'arc, on peut préparer un métal ne renfermant ni azote, ni silicium et seulement 2 0/0 de carbone.

Ainsi préparé, le titane a l'aspect d'une masse fondue à cassure brillante et blanchâtre; il est assez friable et sa densité est de 4,87; sa dureté est assez grande, car il peut rayer facilement l'acier et le quartz. Le chlore l'attaque à 325° avec incandescence, le brome à 360° et l'iode a une température encore plus élevée. Il brûle à 610° dans l'oxygène et se transforme en azoture à une température voisine de 800°, lorsqu'on le fait traverser à l'état pulvérulent par un courant de chlore.

La vapeur de phosphore, le silicium, le bore, l'attaquent également avec formation de phosphures, siliciures et borures. Il se dissout dans le fer et donne des alliages avec l'étain, le cuivre et le chrome.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque lentement; l'acide nitrique à chaud fournit lentement de l'acide titanique; l'acide sulfurique le dissout avec beaucoup plus de facilité, de même que le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Les oxydants agissent sur lui avec une certaine énergie. Le fluorure d'argent est réduit vers 320° par le titane en poudre avec incandescence.

Niobium. — L'étude de ce métal, qui est très peu avancée, a eu pour point de départ les recherches de H. Rose, Delafontaine, Marignac et Roscoé. Pour préparer la fonte de niobium, M. Moissan est parti de la *niobite* (niobo-tantalate de fer contenant parfois du manganèse et de la silice), de manière à extraire de ce minéral l'acide niobique, Nb^2O^5 qu'il contient [1], et il a fait ensuite un mélange de 18 parties de charbon de sucre pour 82 d'acide, répondant à la formule :

$$Nb^2O^5 + 5C = 2Nb + 5CO.$$

Ce mélange, légèrement humecté d'essence de térébenthine, a été aggloméré par pression sous forme de petits cylindres, et ces derniers ont été calcinés lentement, puis placés dans une nacelle de charbon disposée au milieu d'un tube de même substance, au milieu du four à tube; on opère pendant trois minutes seulement avec une intensité de 600 ampères et une tension de 50 volts. L'acide niobique entre très rapidement en fusion, et la réaction a lieu de suite avec incandescence; lorsqu'elle est terminée, on arrête le courant et l'on obtient après refroidissement un lingot à cassure franchement métallique.

La fonte ainsi obtenue est assez dure : elle raye le verre et le quartz; son point de fusion est supérieur à 1.800°. Chauffée

1. Moissan, *Préparation et propriétés de la fonte de niobium* (*Comptes Rendus*, — 1er juillet 1901).

légèrement dans une atmosphère de fluor, elle devient incandescente ; elle est attaquée par le chlore à 25° avec production de chlorure de niobium volatil, Cl^5Nb ; la vapeur de brome l'attaque également à une température un peu supérieure ; l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre. Réduite en poudre et chauffée à 400°, elle s'enflamme dans un courant d'oxygène. Le soufre en vapeur l'attaque superficiellement à 600° ; le sélénium et le tellure n'ont aucune action sur elle à cette même température. L'azoture de niobium, de couleur jaune, se forme lorsqu'on chauffe à 1.200° la fonte de niobium dans un courant d'azote.

Le niobium s'allie difficilement avec les métaux : le potassium, le sodium, le magnésium, le zinc ne s'y combinent pas ; chauffé avec du fer doux à la température de fusion de ce métal, il s'y combine en petite quantité. A la température ordinaire et même à 600°, il n'exerce aucune action sur l'eau. Le gaz ammoniac, en passant au rouge sur la fonte de niobium finement pulvérisée, est complètement dissocié en azote et en hydrogène ; le gaz sulfureux est réduit avec incandescence vers 600°. L'acide fluorhydrique en solution attaque lentement la fonte de niobium ; l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ne produisent aucune réaction ; en chauffant cette fonte réduite en poudre fine avec l'acide sulfurique, il se produit une attaque très lente ; l'eau régale n'exerce aucune action, tandis que le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique la dissout rapidement. L'ensemble des propriétés du niobium éloigne celui-ci des métaux et semble le rapprocher du bore et du silicium.

Cuivre. — La fabrication industrielle du cuivre au four électrique a fait très récemment l'objet d'études sérieuses qui ont abouti au plus heureux résultat. En effet, des échantillons de minerais de cuivre ayant été rapportés du Chili par M. Vattier, ceux-ci ont été traités dans les usines de MM. Keller et Leleux, situées à Livet, près de Grenoble. Une première série d'expériences, réalisées dans des proportions vraiment industrielles

et dans des fours électriques semblables à ceux qui seront utilisés dans les futures usines ont prouvé que le problème était complètement résolu. Il ne s'agit pas évidemment de transformer le minerai en cuivre métallique absolument pur, mais simplement d'obtenir à un prix très peu élevé des mattes à haute teneur de cuivre, lesquelles seront ensuite traitées dans d'autres usines pour en extraire tout le métal qu'elles contiennent par les procédés habituels.

Les minerais de cuivre les plus répandus dans la nature sont les minerais sulfurés ou pyrites cuivreuses qui renferment de 5 à 7 0/0 de cuivre. Dans la métallurgie ordinaire, on transforme d'abord, au moyen de coke ou de houille, les minerais de cuivre en mattes de cuivre contenant de 40 à 50 0/0 de ce métal ; elles sont ensuite soumises soit à des grillages, soit au traitement spécial des convertisseurs ou sélecteurs pour être transformées en barre de cuivre que l'on raffine électrolytiquement.

Le procédé employé à l'usine de Livet consiste à supprimer la dépense de houille noire (coke, houille ou charbon de bois), qu'on emploie pour la fonte du minerai jusqu'à l'obtention de la matte et « de remplacer les calories produites par la houille noire par des calories électriques produites par la houille blanche, c'est-à-dire par des forces hydrauliques[1] ». Une fois cette matte obtenue, elle est livrée aux appareils actuellement employés en métallurgie. On peut donc appliquer particulièrement ce procédé dans les pays où le charbon est d'un prix élevé et où l'on peut se procurer de puissantes forces hydrauliques dans de bonnes conditions économiques.

MM. Vattier et Keller ont opéré sur deux classes de minerais : les premiers provenaient de la mine du « Volcan » (Chili) et titraient environ 7 0/0 de cuivre, sous forme de sulfure jaune ; ils contenaient de 8 à 9 0/0 de soufre, et leur gangue était composée de silicates, de silice, d'un peu de carbonate de chaux et surtout d'oxyde de cuivre micacé ; les seconds, qui

1. Ch. Vattier, *Communication à la Société des Ingénieurs civils de France* (séance du 19 juin 1903).

étaient plus pauvres, provenaient des environs de Santiago (Chili) et étaient mélangés avec un peu d'oxyde de manganèse et de chaux. Une analyse du minerai traité a donné les résultats suivants :

Acide carbonique	4,31 0/0
Silice	23,70
Alumine	4,00
Chaux	7,30
Magnésie	0,33
Soufre	4,12
Fer	28,50
Manganèse	7,64
Phosphore	0,05
Cuivre	5,10
Arsenic	traces

Ces minerais étaient constitués par un mélange de fragments assez volumineux et de fragments pulvérulents. La charge se faisait à la pelle et l'on introduisait dans le four les morceaux et les poussières sans que cela présentât le plus petit inconvénient. Le four électrique de première fusion se compose d'un creuset rectangulaire en briques réfractaires ayant environ $1^m,80$ de longueur sur $0^m,90$ de largeur et $0^m,90$ de hauteur. Sous ce creuset destiné à la *dislocation* des molécules par la chaleur se trouve un *avant-creuset* destiné à effectuer la séparation de la matte de cuivre et de la scorie : il a $1^m,20$ de longueur sur $0^m,60$ de largeur et $0^m,60$ de hauteur. Au fond du creuset supérieur se trouvent de petits orifices permettant aux produits fondus de pouvoir s'écouler par un canal dans l'avant-creuset inférieur.

Deux électrodes de charbon de 90 centimètres carrés de section et de $1^m,70$ de longueur peuvent à volonté être amenées au ras du bain ou plongées dans la masse liquide ; dans l'avant-creuset inférieur, pénètrent également deux électrodes ou *réchauffeurs* de $0^m,25$ de côté. A l'aide de différents dispositifs dans le détail desquels nous n'avons pas à entrer, on peut faire couler soit les scories dans des rigoles en sable, soit les mattes

dans des lingotières en acier. On s'est servi pour ces expériences du courant alternatif, et l'on réglait sa puissance au moyen d'un ampèremètre et d'un voltmètre.

Pour mettre en marche le four de MM. Keller, Leleux et Cie, on descend tout d'abord les deux grandes électrodes dans le creuset supérieur et l'on établit le passage du courant en introduisant un mélange de charbon et de matte en petits morceaux au fond de ce creuset. La température s'élevant graduellement, on ajoute du minerai autour des électrodes, lesquelles sont élevées au fur et à mesure que la charge monte. La fusion s'opère après quelques minutes, les blocs volumineux se dissolvent rapidement dans le lit de fusion, et, quand le creuset est rempli de matières suffisamment fondues, on ouvre un orifice situé à 0m,10 environ de la base inférieure du creuset : le mélange fondu s'écoule alors dans le creuset réchauffeur, et c'est là que s'opèrent les réactions définitives.

Quand cet avant-creuset est à peu près rempli de liquide, on fait écouler les scories par des orifices situés à sa partie supérieure, tandis que l'on déverse la matte par un orifice inférieur, lorsque celle-ci occupe un volume suffisant.

Le four électrique Keller permet ainsi de fondre facilement 25 tonnes de minerai en vingt-quatre heures, en employant un courant de 4.750 ampères sous 120 volts environ ; 100 tonnes de minerais demandent donc une puissance de 3.000 chevaux. L'analyse des produits obtenus a donné les résultats suivants :

ANALYSE DES MATTES DE CUIVRE

Silice	0,800 0/0
Alumine	0,500
Fer	24,300
Manganèse	1,400
Soufre	22,960
Phosphore	0,005
Cuivre	47,900

ANALYSE DES SCORIES

Silice	27,200 0/0
Alumine	5,200
Chaux	9,900
Magnésie	0,390
Fer	32,500
Manganèse	8,230
Soufre	0,570
Phosphore	0,062
Cuivre	0,100

Ces deux analyses de même que la précédente nous montrent dans quel rapport croît la proportion de cuivre en passant du minerai aux mattes obtenues, et combien la quantité de cuivre entraînée dans les scories est faible. M. Vattier a fait remarquer qu'en raison de la grande quantité de fer et de silice contenue dans ces scories on pourrait très bien utiliser celles-ci pour la fabrication du ferro-silicium en les faisant directement écouler dans un creuset spécial et en les soumettant de suite (afin de profiter des calories acquises) à une température élevée dans un autre four électrique. On pourrait de même utiliser le manganèse.

Pour montrer les avantages que présente le four électrique dans la fabrication des mattes de cuivre, prenons les chiffres indiqués par M. Vattier et voyons le bénéfice que l'on peut réaliser en substituant cette méthode aux procédés jusqu'ici utilisés. M. Vattier prend le cas d'une mine de cuivre située dans l'Amérique du Sud, au Chili par exemple, où le coke vaut au moins 100 francs la tonne et où l'on peut se procurer facilement une puissante force hydraulique. Supposons que la teneur de cuivre du minerai soit de 7 0/0; pour produire 1 tonne de cuivre, il faudra fondre environ 16 tonnes de minerai. La puissance électrique nécessaire à cette fusion sera de 1,25 kilowatt-an; le kilowatt-an pouvant être compté au prix de 30 francs, la dépense d'énergie sera de 38 francs environ; celle des électrodes, constatée par l'expérience, étant de

75 kilogrammes par tonne de cuivre contenue dans les mattes, le prix concernant l'emploi des électrodes sera de 45 francs. La dépense totale pour la fonte de 16 tonnes de minerai de cuivre, c'est-à-dire pour l'obtention de 1.000 kilogrammes de cuivre contenue dans les mattes sera donc de 83 francs.

Si, d'un autre côté, on veut bien remarquer que, dans les procédés actuellement en usage, la même quantité de matière exige 3.200 kilogrammes de coke, on voit que la dépense concernant l'obtention d'une tonne de cuivre sera de 320 francs. On arrive alors au tableau comparatif suivant :

1° *Procédé des fours actuels.*		
Coke		320 fr.
2° *Procédé des fours électriques.*		
Énergie électrique	38	83 fr.
Électrodes	45	
d'où un bénéfice de :		237 fr.

Le procédé électrique permet donc de réaliser un bénéfice considérable sur les procédés actuellement en usage dans la fabrication des mattes de cuivre; mais il est évident qu'avant de s'engager dans une entreprise lointaine et onéreuse, quant à ses débuts, il convient de s'assurer de la richesse de la mine et de la présence de très puissantes et constantes forces hydrauliques.

Mercure. — Le mercure se rencontre quelquefois à l'état natif, mais son minerai ordinaire est le *cinabre* ou sulfure de mercure HgS, que l'on exploite à Almaden, en Espagne, à Idria en Illyrie, et dans le duché des Deux-Ponts en Bavière. La mine la plus conséquente est celle de New-Almaden, en Californie.

Les procédés d'extraction du mercure employés à Almaden et à Idria consistent à griller le cinabre, à condenser ensuite les vapeurs mercurielles :

$$HgS + 2O = SO^2 + Hg.$$

Dans le duché des Deux-Ponts, où le sulfure de mercure est mélangé de calcaire, la méthode employée est différente : le cinabre est chauffé avec sa gangue dans des cornues de fonte et décomposé par la chaux ; il se forme du mercure, en même temps que du sulfate et du sulfure de calcium :

$$4HgS + 4CaO = 3CaS + SO^4Ca + Hg.$$

Dans cette réaction, il ne se dégage pas de gaz, et les vapeurs de mercure se condensent ainsi beaucoup plus facilement. Becker a proposé d'effectuer cette opération au four électrique, mais la formation de la *stupp*, sorte de suie riche en composés mercuriels qui se dépose sur les parois des appareils de condensation des fumées de mercure, n'est pas évitée par l'emploi du four électrique. Il n'y a donc jusqu'ici aucun avantage à l'employer.

Zirconium et thorium. — Le zirconium, que M. Troost a préparé il y a quelques années par l'action de l'aluminium sur le fluozirconate de potassium aux plus hautes températures d'un bon fourneau à vent, a été obtenu en 1893 par ce même savant par l'action de la haute température de l'arc électrique sur un mélange intime de zircone et de charbon de sucre finement tamisé ; en plaçant le mélange comprimé sous forme de petits disques dans une coupelle de charbon et en soumettant le tout à la température de l'arc, pendant que l'appareil, complètement clos, est traversé par un courant de gaz acide carbonique, on obtient un carbure de zirconium défini ; mais il est facile de diminuer sa teneur en carbone en prenant soin de brasquer avec de la zircone la coupelle en charbon ; la fonte obtenue est extrêmement dure[1], car elle raye profondément le verre et n'est pas entamée par les limes les mieux trempées. Elle est inaltérable à l'air et ne s'oxyde que superficiellement au rouge, lorsqu'elle ne contient qu'une faible quantité de car-

1. L. Troost, *Sur la préparation du zirconium et du thorium* (*Comptes Rendus*, 29 mai 1893).

bone ; au contraire elle brûle avec un vif éclat lorsqu'elle est très carburée. L'eau et les acides ne l'attaquent pas, sauf l'acide fluorhydrique, qui agit même très étendu.

M. Moissan a également obtenu le zirconium métallique en faisant fondre le carbure de zirconium en présence d'un excès de zircone liquide[1]. La densité du métal obtenu a été trouvée égale à 4,25.

Pour obtenir le thorium, M. Troost a opéré comme pour le zirconium : il a mélangé intimement de la thorine et du charbon de sucre finement tamisé, et a placé comme précédemment quelques disques comprimés de ce mélange dans une coupelle en charbon soumise à la température de l'arc électrique, dans un appareil clos traversé par un courant d'acide carbonique.

La réduction s'effectue beaucoup plus facilement qu'avec la zircone et donne une masse métallique fondue contenant du carbone ; on peut diminuer la proportion de carbone en brasquant la coupelle avec la thorine. La fonte de thorium décompose l'eau à froid, s'altère peu à peu au contact de l'air en foisonnant, comme le fait la chaux au contact de l'eau. Chauffée au rouge, elle brûle beaucoup plus vite et avec plus d'éclat que la fonte de zirconium.

1. H. Moissan, *Sur la réduction de la zircone par le charbon* (*Comptes Rendus*, 9 mai 1893).

CHAPITRE X

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES

Considérations générales sur le choix de l'électrolyte dans la fabrication de l'aluminium. — Fours Cowles. — Fours Minet : four à deux électrodes et à source de chaleur extérieure ; four à une électrode et sans source de chaleur extérieure ; four à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure. — Four Willson. — Four Borchers. — Four Héroult. — Four Gooch. — Recherches de Tucker et Moody sur la réduction de l'alumine par la chaux et le charbon. — Impuretés de l'aluminum industriel. — Propriétés de l'aluminium. — Usages de l'aluminium. — Alliages d'aluminium. — Bronze d'aluminium. — Partinium. — Ferro-aluminium. — Magnalium. — Aluminothermie. — Corubis. — Thermite. — Thermite-silicium. — Ammonal.

Historique. — C'est Wöhler qui a isolé le premier l'aluminium, en 1827, en décomposant le chlorure d'aluminium Al^2Cl^6 par le charbon : le produit qu'il a obtenu était constitué par une poussière grisâtre prenant un éclat métallique sous l'action d'un brunissoir ; la réaction qui se passait dans cette préparation était la suivante :

$$Al^2Cl^6 + 6K = 2Al + 6KCl.$$

En 1854, Bunsen et H. Sainte-Claire Deville obtinrent presque simultanément l'aluminium par électrolyse en décomposant par le courant électrique le chlorure double d'aluminium et de sodium. Ce dernier réussit à l'obtenir industriellement en faisant agir dans un four à réverbère le sodium sur le chlorure double d'aluminium et de sodium et en ajoutant au mélange

de la cryolithe ($Al^2Fl^6 + 6NaFl$), minéral que l'on rencontre principalement dans le Groënland et qui a pour but de maintenir le bain dans un état de fluidité suffisante pour permettre au métal de se rassembler plus facilement.

Les procédés purement chimiques pour obtenir l'aluminium sont très nombreux : celui employé par Castner dérive de celui de Deville, mais en diffère par l'abaissement de la température de réduction. Le procédé Netto consiste à extraire l'aluminium de la cryolithe en la réduisant par le sodium ; il comprend deux opérations : la fabrication du sodium par la soude et le charbon, et la fabrication de l'aluminium par la réduction de la cryolithe. Cette réduction s'effectue suivant la réaction :

$$(Al^2Fl^6 + 6\ NaFl) + 6Na = 2Al + 12NaF.$$

Le procédé Brin frères consiste à mêler une argile ordinaire avec un réducteur appelé « flux » par les inventeurs et à former avec ces deux substances une pâte par l'action de l'eau. On prend ensuite des barres de fonte de première fusion que l'on casse en morceaux et qu'on mélange avec la pâte ; on fait des lits alternatifs avec du coke dans un petit fourneau à manche. Après une demi-heure de marche, la fonte est fondue et l'on obtient un alliage d'aluminium et de fer ; dans cette préparation, l'argile a été réduite et l'aluminium métallique a pénétré dans le fer. L'acier alumineux ainsi produit peut constituer de très bons aimants permanents ; on peut faire de même des alliages d'argent et d'aluminium et de tous autres métaux.

Le procédé Weiss consiste à former des alliages d'aluminium par l'action directe du chlore sur les aluminates de potassium, de sodium, de magnésium, etc. Le procédé Pearson consiste à mélanger de la cryolithe avec de la bauxite, du kaolin ou de l'alumine hydratée dans des proportions déterminées et à chauffer le mélange avec du coke additionné de chlorure de calcium, de chaux ou de carbonate de chaux. Après deux heures de chauffe, on obtient de l'aluminium réparti en globules dans la masse et que l'on réunit à l'aide d'un fondant.

Le procédé Grabau est analogue au procédé Netto; il n'en diffère que par la substitution du fluorure d'aluminium à la cryolithe naturelle. Le procédé Reillon, Montagne et Bourgerel, breveté en 1887, consiste à traiter l'alumine par le charbon et le sulfure de carbone. On mélange d'abord l'alumine avec du noir de fumée, en y ajoutant de l'huile ou du goudron de manière à former une pâte épaisse; après avoir chauffé assez fortement le tout de manière à obtenir un charbon alumineux, on casse ce dernier en petits fragments que l'on introduit dans une cornue à deux tubulures : l'une sert à faire passer un courant de sulfure de carbone et l'autre permet à l'acide carbonique produit de s'échapper. Le sulfure d'aluminium ainsi obtenu est traité à haute température dans une cornue semblable à la précédente, dans laquelle on fait passer un courant de gaz hydrogène carboné; l'aluminium pur reste au fond de la cornue, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Tous les procédés dont nous venons de parler n'ont pas reçu d'application industrielle à part ceux de Castner et de Netto, qui seuls méritent un intérêt.

Aujourd'hui l'aluminium est presqu'uniquement fabriqué au moyen du four électrique, qui a permis d'abaisser le prix de ce métal à 2 fr. 70 le kilogramme, alors qu'il y a à peine vingt ans il était de 60 francs.

Procédés électrolytiques. — Les premiers résultats pratiques dans la fabrication de l'aluminium furent obtenus par les frères Cowles, en 1884, qui obtinrent des alliages d'aluminium. En 1886, le Dr Kleiner put extraire l'aluminium de la cryolithe en électrolysant cette dernière dans un creuset de graphite : l'anode était constituée par du charbon et la cathode par une plaque de cuivre refroidie; ces essais furent repris en 1888 par Kiliani. En 1886, Héroult prit un premier brevet pour la préparation de l'aluminium par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue, puis un second en 1887, complétant le premier quant à l'utilisation du courant comme source de chaleur.

M. Minet obtint également des résultats intéressants en 1887, 1888 et 1891, dans l'usine de MM. Bernard frères, en électrolysant un mélange de 70 parties de chlorure de sodium et de 30 parties de cryolithe. Le procédé Hall est analogue à celui d'Héroult. Quant au procédé Péniakoff, qui est utilisé en Belgique, il est basé sur l'électrolyse du sulfure d'aluminium.

Considérations générales sur le choix de l'électrolyte dans la fabrication de l'aluminium. — Au cours de ses premières recherches sur la fabrication de l'aluminium, M. Minet a

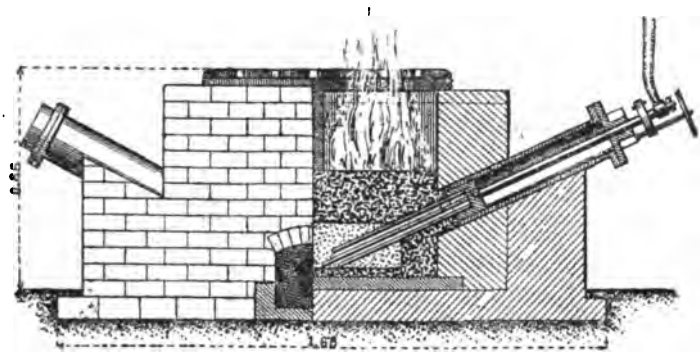


Fig. 130. — Four Cowles (coupe longitudinale).

formulé les conditions que doivent remplir l'électrolyte proprement dit et son dissolvant : ces corps doivent avoir un point de fusion peu élevé, posséder à l'état fondu une fluidité convenable, une densité inférieure à celle de l'aluminium fondu, une tension de volatilisation peu importante et une résistivité électrique aussi faible que possible. Au point de vue chimique, le composé qu'il s'agit d'électrolyser doit être choisi parmi les moins exothermiques ; cette condition n'est pas aussi essentielle que celles qui précèdent, mais elle correspond à une dépense d'énergie minimum et abaisse par suite le prix de revient.

M. Gin a montré par le calcul que le prix de revient de l'aluminium dépend beaucoup moins de la plus ou moins facile

décomposition de l'électrolyte que du prix de revient de cet électrolyte; ses calculs ont porté sur le fluorure d'aluminium Al^2Fl^6, sur l'oxyde d'aluminium ou alumine Al^2O^3 et sur le sulfure d'aluminium $Al^2 S^3$. Le problème économique est, par conséquent, plutôt d'ordre chimique que d'ordre électrochimique.

Four Cowles. — C'est en 1884 que MM. Cowles prirent le premier brevet concernant la fabrication des alliages d'aluminium, mais ce n'est que vers 1886 que l'apparition sur le marché

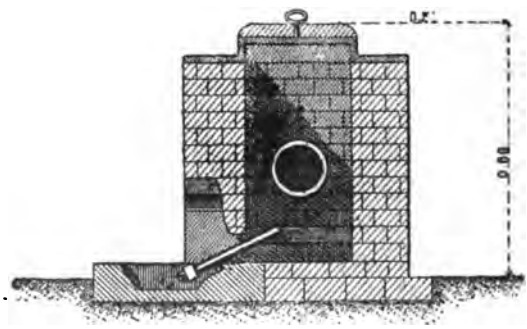


Fig. 131. — Four Cowles (coupe verticale).

de grandes quantités de bronze d'aluminium, réalisées après différents perfectionnements successifs, produisit un véritable étonnement parmi les industriels et les métallurgistes.

Voici par quel procédé les frères Cowles réalisèrent les alliages d'aluminium : ils prirent de l'alumine en morceaux constituée par de la bauxite, de l'émeri ou du corindon et la mélangèrent avec du charbon après l'avoir réduite en morceaux. Ils firent avec le tout un prisme carré ayant environ 1 mètre de longueur et 75 millimètres de côté; ce prisme, recouvert de charbon pulvérisé, est placé dans un fourneau construit en briques réfractaires et recouvert d'un couvercle percé de trous pour permettre aux gaz de se dégager librement. Dans ce four sont disposées deux électrodes, constituées chacune par un prisme de charbon ayant 75 centimètres de longueur et 75

millimètres de côté; l'arc jaillissant entre les deux électrodes fond le métal à allier à l'aluminium, et ce dernier, une fois produit, entre en fusion et forme l'alliage. Le four ainsi construit fonctionnait avec une intensité de 1.600 ampères, et l'écartement des électrodes était maintenu constamment au moyen d'un mécanisme d'horlogerie.

Ce procédé, qui ne permet pas d'obtenir de l'aluminium pur, peut directement fournir les alliages de ce métal. Pour fabri-

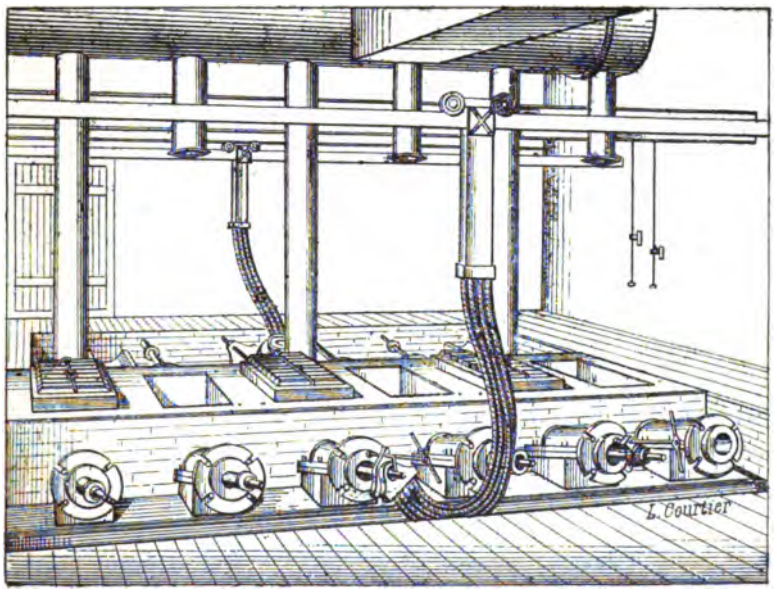


Fig. 132. — Fours Cowles (vue générale d'un ensemble de fours).

quer du bronze d'aluminium, les frères Cowles disposaient du cuivre en couche de baguettes croisées; dans ce cas, l'aluminium produit était aussitôt absorbé par le cuivre fondu.

En vue de réaliser une production continue, les inventeurs ont modifié leur four de la façon suivante : L'électrode positive est constituée par un tube vertical au moyen duquel on introduit les matières premières dans le four; l'électrode négative est constituée par la sole du four, entourée d'une matière isolante.

Les derniers fours construits par les frères Cowles sont quadrangulaires, et construits en briques réfractaires; leurs dimensions intérieures sont de $1^m,50 \times 0^m,50 \times 0^m,90$ environ. L'extrémité de chaque fourneau est traversée par un tube de fonte destiné au passage des électrodes; celles-ci sont constituées chacune par un faisceau de neuf tiges de charbon réunies par une chape; le poids de chaque faisceau peut varier de 10 à 18 kilogrammes suivant la puissance du four (*fig.* 130, 131, 132). A l'aide d'une vis, on peut facilement enfoncer les charbons dans le four au fur et à mesure qu'ils s'usent. Les parois intérieures du four sont garnies d'une couche de charbon de bois finement pulvérisé, lavé à l'eau de chaux et séché; cette couche de charbon a environ 8 centimètres d'épaisseur. L'espace qui reste vide est garni de minerai mélangé avec du charbon de bois et le métal (fer ou cuivre) dont on veut obtenir l'alliage; le four est fermé par un couvercle muni d'un orifice pour le dégagement des gaz. Ceux-ci s'enflamment au contact de l'air et consistent principalement en oxyde de carbone mélangé avec un peu d'hydrogène carburé et d'azote.

Pendant le passage du courant qu'il est facile de régler par le rapprochement ou l'éloignement des électrodes, l'alliage se rassemble sur la sole du four et s'écoule au dehors par un orifice approprié; dans certaines dispositions, on attendait que le fourneau soit suffisamment refroidi pour retirer le produit final. L'alliage qui provient de cette opération est ensuite purifié, refondu et mélangé avec la quantité de métal nécessaire pour donner un alliage de composition déterminée.

Chaque opération pour l'obtention de 90 kilogrammes de bronze d'aluminium à 14 0/0 d'aluminium dure environ une heure et demie et nécessite un courant ayant une intensité moyenne de 4.000 ampères sous une tension de 60 volts environ.

Fours Minet. — Le procédé qu'a employé M. Ad. Minet pour la fabrication de l'aluminium repose sur l'électrolyse d'un bain fondu composé d'un mélange de fluorure double

d'aluminium et de sodium et de chlorures et fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux[1]; le but principal de cette addition de sels étrangers est d'abaisser la température de fusion du bain et de lui conserver en même temps une fluidité suffisante.

Ce bain est contenu dans une cuve en fonte garnie ou non intérieurement d'une couche de charbon aggloméré; il est amené à l'état de fusion ignée et maintenu fondu par le courant qui le traverse, ou bien en partie par le courant et en partie par une source de chaleur extérieure. Les électrodes des fours Minet sont constituées par du charbon aggloméré. Le bain est alimenté par un mélange d'alumine, de fluorure d'aluminium et des différents sels qui constituent l'électrolyte, de manière que son niveau et sa composition restent constantes.

Les premières recherches de M. Minet durèrent deux années, pendant lesquelles ses savantes méthodes reçurent deux applications industrielles successives; ce fut d'abord à Paris que son procédé fut mis en application, impasse du Moulin-Joli (1887), puis à Creil (1888), dans l'usine de M. Bernard; cette usine fut ensuite transportée à Saint-Michel de Maurienne (1891), où cet industriel avait à sa disposition une puissance hydraulique de 500 chevaux.

M. Minet a imaginé différents types de fours que nous allons décrire :

1° *Four à deux électrodes et à source de chaleur extérieure.* — Ce premier type de four (*fig.* 133) se compose d'une cuve en fonte de fer L de forme parallélipipédique possédant sur sa face extérieure une garniture en maçonnerie U destinée à la protéger contre les gaz chauds qui l'entourent; le bain liquide M est maintenu fondu à la fois par le courant et par un foyer extérieur au four. L'électrode négative B est disposée au-dessus d'un petit creuset en charbon E de même constitution que les électrodes, et c'est dans ce creuset que s'écoule l'aluminium au fur et à mesure que l'action du courant le porte sur la cathode. Un dis-

1. *Comptes Rendus*, 8 mai 1899.

positif très ingénieux a été imaginé par l'inventeur dans le but d'empêcher le creuset d'être attaqué par le bain qu'il contient : ce dispositif consiste à mettre la cuve en dérivation sur la cathode par l'intermédiaire d'une résistance R, qui est calculée de manière qu'il ne passe dans la cuve que le vingtième du

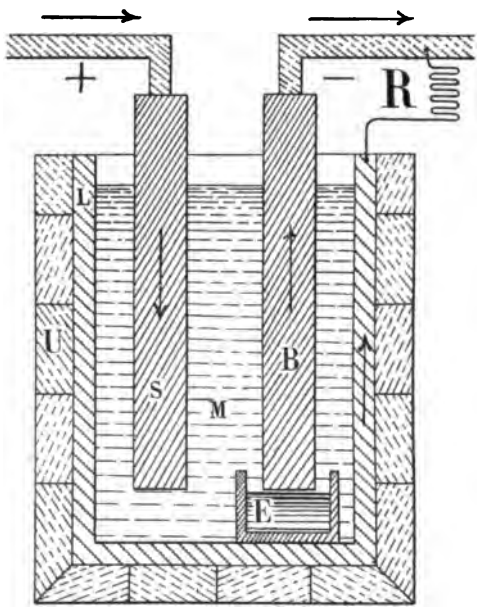


Fig. 133. — Four Minet à deux électrodes et à source de chaleur extérieure.

courant total ; dans ce cas, le bain ne se charge pas de sels de fer, et les parois intérieures de la cuve sont constamment recouvertes d'une couche très mince d'aluminium qui se dépose comme sur la cathode de charbon, mais en très faible quantité, en garantissant ainsi la cuve de toute attaque.

M. Minet a obtenu, en 1887, avec ce type de four, de l'aluminium ne contenant que 0,51 0/0 d'impuretés constituées par 0,33 0/0 de silicium et 0,18 0/0 de fer. Le seul inconvénient de ce four réside dans le peu de durée de la cuve sujette à une double détérioration : celle causée par l'aluminium qui, en se répandant dans l'épaisseur du fer, forme un alliage

fusible de ferro-aluminium et celle causée par les gaz chauds qui entourent le creuset. Après dix jours environ de marche, la cuve est par suite hors de service.

2° *Four à une électrode et sans source de chaleur extérieure.* — Cet appareil, qui présente un notable perfectionnement sur

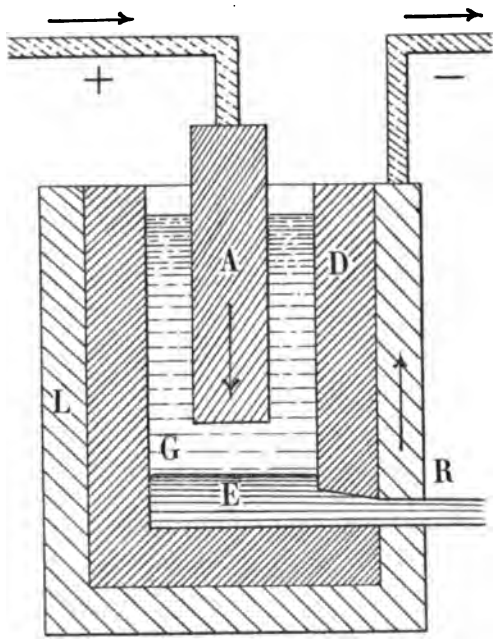


Fig. 134. — Four Minet à une électrode et sans source de chaleur extérieure.

le précédent, se compose (*fig.* 134) d'une cuve L ayant la forme parallélipipédique, comme le premier four, mais dans laquelle la couche extérieure en matière réfractaire est supprimée par suite de l'absence de foyer extérieur; elle est garnie intérieurement d'une couche épaisse de charbon D remplissant le rôle d'électrode négative, sur laquelle doit se déposer le métal. On la dénomme « cuve-cathode ». Lorsque l'électrolyse commence, l'aluminium produit est très pur, car la proportion de fer peut être seulement de 0,1 à 0,2 0/0; mais, à cause de la température élevée qui règne dans le four, la garniture de char-

bon se laisse peu à peu pénétrer par le bain, qui, par suite, est en contact avec la cuve métallique ; celle-ci, étant de cette façon en communication avec l'électrode négative, reçoit sur ses parois intérieures de l'aluminium accompagné de sodium, dû à la décomposition du chlorure ou du fluorure de

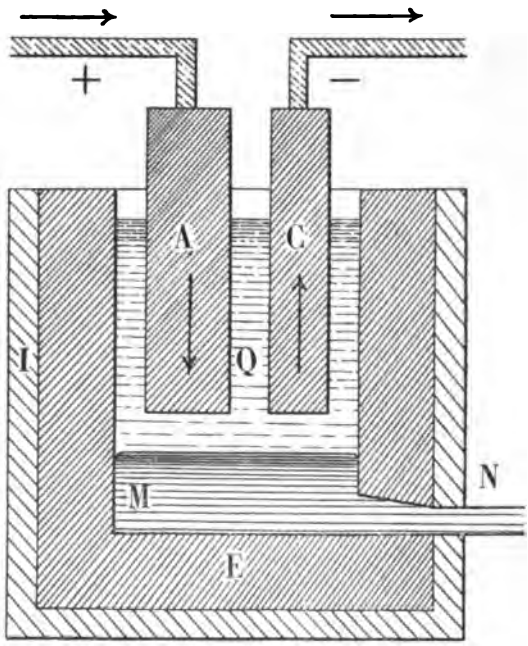


Fig. 135. — Four Minet à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure.

sodium par le courant ; ce sodium, qui ne trouve qu'une quantité insuffisante de fluorure d'aluminium pour pouvoir disparaître, se répand dans la masse de la garniture, qu'il détériore plus ou moins rapidement.

M. Minet a tiré un très bon parti de ce four en l'utilisant pour fabriquer des alliages d'aluminium ; pour cela, il a constitué la cuve contenant le mélange fondu, par le métal ou l'un des métaux qui entrent dans l'alliage ; de cette façon, si, dans le cours de l'opération, il se produit une corrosion de la garniture intérieure, celle-ci n'amène pas d'autres impuretés que

celles de l'alliage même, qui, à proprement parler, n'en est pas une au point de vue du résultat ; les dernières traces de fer disparaissent ainsi du métal obtenu.

3° *Four à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure.* — Ce four, dans lequel le courant agit seul comme dans le second type, pour échauffer et électrolyser le mélange de sels, se compose d'une cuve métallique I garnie intérieurement d'une épaisse couche de charbon E, indépendante des électrodes (*fig.* 135). L'aluminium produit au cours de la réaction s'écoule de la cathode dans une cavité ménagée au centre même du fond de la garniture, d'où on le retire par un trou de coulée N situé à la base du four. Ce type de four présente deux grands avantages sur les précédents : le premier résulte de ce que la garniture intérieure, n'étant le siège d'aucune action électrolytique, dure beaucoup plus longtemps ; le second provient de l'épaisseur de la couche de charbon, qui permet de maintenir la cuve métallique extérieure à une température très inférieure à celle du bain. Il n'existe donc dans ce type de four aucune communication entre la cuve métallique et la masse liquide en fusion. On peut, en refroidissant suffisamment la cuve extérieure, constituer celle-ci par de l'aluminium métallique ; le métal obtenu finalement ne renferme alors comme impuretés que des traces de silicium.

Four Wilson. — Le four employé par cet ingénieur pour la préparation de l'aluminium ressemble à ceux de Borchers et d'Héroult, que nous allons décrire, et était destiné principalement à l'extraction de l'aluminium au moyen de l'arc voltaïque ; il se compose (*fig.* 136) d'un creuset de charbon B placé dans une caisse en matière réfractaire A et mis en communication avec le pôle négatif d'une source d'énergie électrique au moyen d'une plaque métallique *b* placée à la partie inférieure du four. L'électrode positive est constituée par un cylindre de charbon C qui peut être abaissé ou élevé au moyen d'un mécanisme *g h* disposé à cet effet. Cet appareil n'a pas donné de bons résultats et son inventeur lui en a substitué un autre, dans

lequel l'anode est constituée par un tube de charbon à l'intérieur duquel on peut envoyer un jet de gaz d'éclairage ou d'hydrogène. M. Willson a principalement utilisé ce four pour la production du bronze d'aluminium qu'il fabriquait au moyen

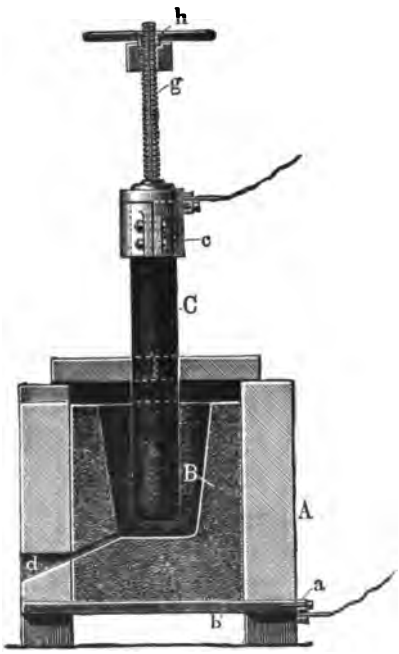


Fig. 136. — Four Wilson.

d'un mélange de corindon et de cuivre. L'idée émise en 1890 par cet ingénieur avait déjà été développée en 1887 par M. Minet, lors de ses premières recherches sur la fabrication électrolytique de l'aluminium.

Four Borchers. — Le four Borchers se compose d'un creuset en fer T, garni à sa partie inférieure de briques réfractaires et intérieurement d'une couche d'alumine F ou autre composé d'aluminium très peu fusible (*fig.* 137); à la sole est fixée une plaque d'acier dans laquelle est vissé un tube de cuivre R refroidi intérieurement par une circulation d'eau : l'eau arrive entre le cylindre extérieur et le tube central E et, une fois échauffée, s'écoule par ce dernier tube. La plaque d'acier et le

tube refroidi forment l'électrode négative, tandis que l'électrode positive mobile est constituée par un cylindre de charbon A serré dans un anneau métallique.

Pendant l'opération, le métal se rassemble à la partie inférieure du four; il est évacué de temps en temps par le trou

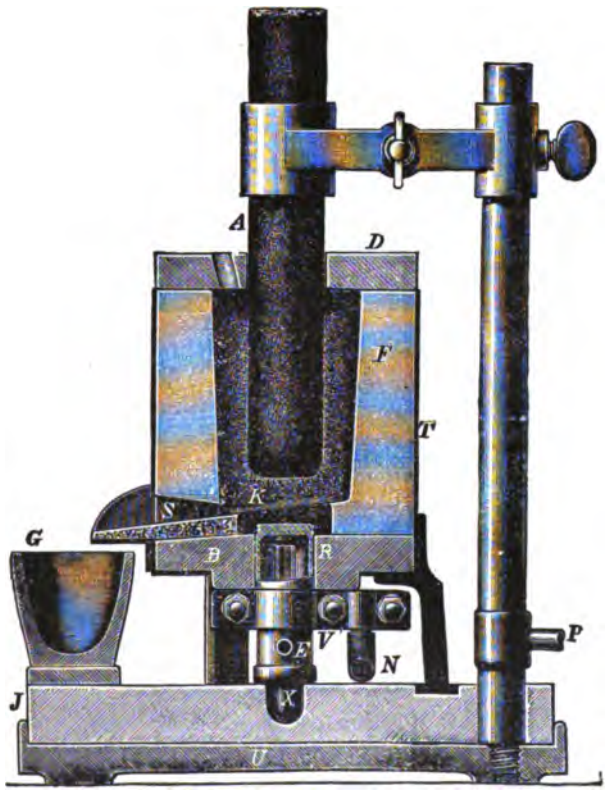


Fig. 137. — Four Borchers.

de coulée et reçu dans une lingotière G; les gaz produits au cours de la réaction s'échappent par des ouvertures ménagées dans le couvercle, qui servent également à introduire dans l'appareil de nouvelles charges, lorsque celui-ci est en fonctionnement. Le creuset est complètement isolé du sol au moyen d'une substance mauvaise conductrice de l'électricité. La couche intérieure d'alumine résiste assez bien à la haute

température qui règne dans le four, par suite de l'action réfrigérante de l'air circulant autour du vase. Borchers appliquai, sur la paroi extérieure, dans les expériences de longue durée une substance réfrigérante.

Pour mettre ce four en marche, on commence par s'assurer que le trou de coulée S est bien fermé au moyen d'un bouchon d'argile ou d'alumine, puis on dépose dans le fond du creuset K une petite quantité d'aluminium ou du métal à allier à l'aluminium. En approchant l'électrode supérieure de la cathode, il se produit un échauffement considérable qui amène le métal en fusion ; on peut également placer entre les deux électrodes une mince baguette de charbon qui, en s'échauffant, produit la température nécessaire. On verse alors par l'orifice ménagé dans le couvercle les substances à électrolyser et, dès que la charge est en fusion, on relève l'anode ; lorsque, par suite de la décomposition de l'électrolyte, une certaine quantité d'aluminium s'est rassemblée au fond du creuset, on ajoute de l'alumine mélangé avec une certaine quantité de sel dissolvant ; le métal est évacué par le trou de coulée. Ainsi obtenu, il est presque pur, étant donné qu'il est en contact avec la couche F constituée elle-même par de l'alumine, et que, de plus, le pôle négatif est suffisamment refroidi pour s'opposer à toute dissolution de son métal dans l'aluminium. Cet appareil, qui a été construit à Cologne, d'après les données du professeur Borchers, était surtout destiné aux recherches et aux expériences de laboratoire, pour lesquelles il a donné de bons résultats.

Four Héroult. — Comme nous l'avons précédemment indiqué, le procédé Héroult consiste à électrolyser l'alumine fondue dans un bain de cryolithe. Dans ce procédé, on s'est attaché à l'obtention d'aluminium très pur, et pour cela on choisit des matières premières aussi exemptes que possible d'impuretés. En effet, une quantité même très faible de silice contenue dans le mélange passe au moment de l'électrolyse dans le bain métallique d'aluminium, à l'état de silicium, et lui constitue sa principale impureté. Pour éviter la présence

de cette silice, on choisit, de préférence à la bauxite blanche qui paraît très pure, mais qui renferme beaucoup de silice, la *bauxite rouge*, beaucoup plus pure et dont la principale matière étrangère est le fer, qu'il est facile d'éliminer. Ce minéral, qui est très abondant en France, dans le département du Var (au Luc), est transporté en grande partie en Amérique ; mais, dans certaines usines américaines, on emploie la *gibbsite*, $Al^2O^3,2H^2O$. Le premier pareil employé par M. Héroult dans ses recherches sur l'aluminium obtenu électrolytiquement se composait simplement (*fig.* 138) d'un récipient C en forme de marmite relié électriquement à une dynamo à l'aide de contacts D et M, placés à sa partie inférieure; une tige de charbon A mobile constituait l'électrode positive et à l'aide d'une vis V et d'une manivelle M, on pouvait faire descendre cette tige au fur et à mesure qu'elle s'usait. Les fours qui furent construits dans la suite par cet inventeur ne diffèrent pas en principe de celui-ci et sont tous caractérisés par l'emploi d'une cuve conductrice servant de cathode et d'une électrode positive verticale.

En France, on utilise deux procédés pour extraire l'alumine de la bauxite : le procédé Péchiney consiste à fondre au four à reverbère la bauxite avec un mélange de carbonate de soude et de charbon; on effectue ensuite une lessive partielle : on enlève l'aluminate de sodium qui a pris naissance et on laisse la silice. On chauffe alors sous pression; la silice entraînée se précipite sous forme de silico-aluminate insoluble et après une filtration de la masse obtenue, on précipite l'alumine par l'anhydride carbonique, et finalement on calcine le produit afin de le débarrasser de l'humidité qu'il contient : la quantité de silice qu'il conserve est de 2 à 3 0/0 environ. Le procédé Bayer consiste à traiter l'aluminate obtenu après la première réaction par de l'alumine provenant d'une opération antérieure et à agiter constamment le mélange : l'alumine de l'aluminate de soude est entraîné et se dépose en masse cristalline.

Le four Héroult employé actuellement se compose d'un bloc

de charbon B servant de cathode et ayant une épaisseur de 15 à 20 centimètres, disposé dans une cuve A en fonte (marmite) isolée du sol (*fig.* 139). Les anodes sont constituées par des matières premières exemptes le plus possible d'impuretés, principalement de fer et de silice, qui se retrouveraient ensuite dans l'aluminium obtenu. On les fabrique avec du coke ou du charbon

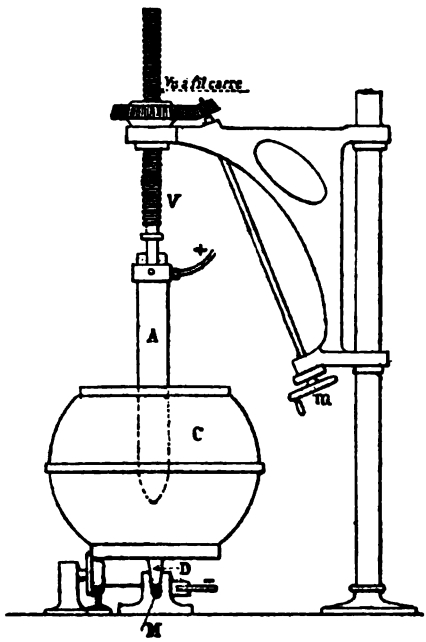


Fig. 138. — Creuset électrique utilisé par M. Héroult dans ses premières recherches sur la fabrication électrolytique de l'aluminium.

de bois et du goudron pour former l'aggloméré. La tête de l'anode est généralement serrée entre des pinces, et supportée par un dispositif G permettant de l'élever ou de la baisser selon les besoins. Lorsque les fours sont d'une grande puissance, on constitue l'anode par un faisceau de tiges de charbons F maintenues par un cadre métallique et aboutissant au même pôle. On charge l'appareil au moyen de deux ouvertures qui servent en même temps au dégagement des gaz produits au cours de

la réaction; à la partie inférieure se trouve un trou de coulée destiné à l'évacuation du métal fondu.

Marche de l'opération dans le procédé Héroult. — Pour mettre en marche l'opération, on commence par placer dans le four une certaine quantité d'alumine mélangée de cryolithe,

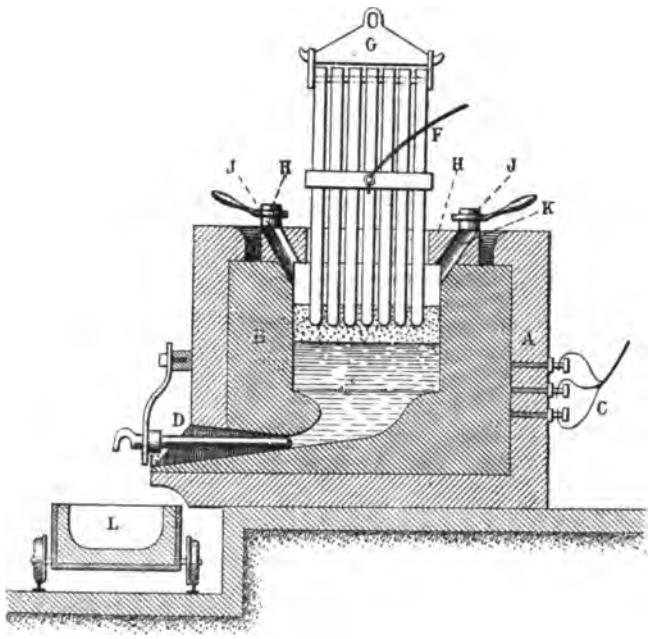


Fig. 139. — Four Héroult.

et l'on fait passer le courant en abaissant l'électrode supérieure de manière à produire la fusion de la cryolithe; lorsqu'on en est arrivé là, on élève peu à peu l'électrode, et l'on ajoute une certaine quantité de mélange; quand le bain a atteint une hauteur déterminée d'avance, on alimente seulement le four avec de l'alumine. Afin d'éviter le refroidissement du bain liquide au contact de l'air et la combustion de l'électrode supérieure au niveau du liquide, on recouvre celui-ci de poussière de charbon obtenue par broyage de débris d'électrodes; de plus, pour supprimer des actions nuisibles

provenant de la trop grande résistance de l'électrolyte, on dose rigoureusement les quantités de cryolithe et d'alumine à ajouter au bain, au fur et à mesure que l'alumine se décompose et qu'il s'effectue des pertes de cryolithe.

On peut suivre l'opération au moyen d'un voltmètre, ou plus simplement à l'aide d'une lampe à incandescence de 10 volts environ mise en dérivation aux bornes du bain ; lorsque le four fonctionne bien, le filament de la lampe ne doit pas dépasser le rouge; mais lorsque la résistance augmente et par suite la différence de potentiel aux bornes, le fil de la lampe se met à briller de plus en plus; ces indications suffisent à l'ouvrier pour le guider dans la marche de l'opération.

Pour une tonne d'aluminium, le poids de charbon brûlé à la cathode est théoriquement de 700 kilogrammes environ ; mais, pratiquement, la consommation est beaucoup plus grande; il faut avoir bien soin, pour réduire l'usure au minimum, d'enfoncer l'anode dans le bain au fur et à mesure qu'elle se consume. On coule le métal obtenu par le trou de décharge qui, pendant l'opération, est fermé par un tampon de fer entouré de pâte à anode non cuite ; le métal fondu est reçu dans une poche en fer : il est alors très brillant et très pur; on le recueille finalement dans des lingotières L. Quant aux alliages d'aluminium, ils ne sont pas préparés directement, étant donné qu'il y a plus d'intérêt à fabriquer d'abord de l'aluminium pur et à le refondre ensuite avec le ou les métaux dont on veut obtenir l'alliage.

Considérations théoriques sur le procédé Héroult. — Au Congrès des Mines et de la Métallurgie, M. Héroult a exposé de la façon suivante la théorie de la fabrication électrolytique de l'aluminium : « On peut dire que l'invention des procédés actuels était dans l'air en 1886. En effet, à cette époque, la décomposition des chlorures par Bunsen et Sainte-Claire Deville était connue. On avait, d'autre part, sur la thermochimie, grâce aux travaux de Favre et de Silbermann et à

ceux de Berthelot, des notions assez exactes. La machine dynamo existait. Il restait donc relativement peu de choses à faire pour en arriver au point où nous en sommes. De plus, l'aluminium était connu comme aussi les matières premières employées à sa fabrication : l'alumine et la cryolithe.

Persuadé par les considérations ci-dessus qu'il était possible de faire de l'aluminium par l'électrolyse, j'essayai après de nombreux insuccès en solution aqueuse, de décomposer par le courant les sels halogènes fondus... Parmi de nombreux déboires j'eus un encouragement lorsque, en essayant d'électrolyser la cryolithe fondue, la cathode en fer fendit en laissant échapper le contenu du creuset. La température à laquelle j'opérais, et les quelques éléments Bunsen dont je me servais à l'époque, n'étaient pas suffisants pour expliquer la fusion du fer. L'examen des débris de la cathode en question permettait de croire qu'il s'était formé un alliage. A quelques jours de là, ayant essayé d'abaisser la température de l'électrolyte, en y mélangeant du chlorure double d'aluminium et de sodium, j'eus la surprise de constater que l'anode en charbon portait des traces évidentes de corrosion. J'en conclus que j'avais eu à faire à un oxyde dont la réduction s'était opérée aux dépens de l'anode. Vérification faite, il se trouva que ce que j'avais acheté pour du chlorure double était, en réalité, de l'alumine provenant de la décomposition du dit chlorure par l'humidité. De là au procédé actuellement suivi pour la fabrication de l'aluminium, il n'y avait qu'un pas...

M. Péchiney, de Salindres, auquel je proposai mon affaire me dit : « L'aluminium est un métal à débouchés restreints, il s'emploie à faire des tubes de lorgnettes, et que vous le vendiez 10 francs ou 100 francs le kilogramme, vous n'en vendrez pas 1 kilogramme de plus. Si vous faisiez du bronze d'aluminium, ce serait une autre affaire, car il s'emploie des quantités considérables de bronze, et si vous en faisiez à bon marché, nul doute que l'affaire ne soit intéressante. » J'avais fait quelques expériences encourageantes de ce côté ; j'abandonnai l'aluminium pur pour une série de nouveaux

travaux qui aboutit, en 1887, à une addition à mon premier brevet. Cette addition décrivait un système de four électrique et un procédé permettant de réaliser la fabrication continue par l'électricité des alliages d'aluminium et, en général, de tous les corps difficilement fusibles ou réductibles...

A ce propos, la théorie de la réaction ayant été controversée, je me permettrai d'énoncer la mienne ; plusieurs auteurs ont prétendu que l'alumine n'était pas électrolysée : ceci est en contradiction avec l'énoncé de mon brevet, dans lequel je parlais effectivement de l'électrolyse de l'alumine. Or j'ai prouvé que l'alumine était électrolysable en fondant par l'arc et en décomposant de l'alumine par le courant.

J'obtenais des quantités, faibles il est vrai, de métal, mais néanmoins indéniables (ces quantités étaient de plusieurs centaines de grammes). De là à dire que, dans le procédé actuellement suivi, c'est une pure et simple électrolyse de l'alumine qui a lieu, il y a un pas. En effet, si nous faisons l'électrolyse de la cryolithe seule, nous obtenons de l'aluminium et il n'apparaît pas de fluor. Le fluor s'est donc fixé pour former avec le fluorure de sodium en excès (en excès par suite de la disparition du fluorure d'aluminium), un composé fixe à la température considérée. Ce composé peut être mis en évidence en broyant la masse refroidie et la faisant digérer dans l'eau. On obtient alors une partie insoluble ayant tous les caractères et la composition de la cryolithe, et une partie soluble qui n'est autre que du fluorure acide de sodium. D'autre part, si l'expérience a lieu à température élevée, on n'obtient pas d'aluminium. On constate, en revanche, un dégagement de vapeur de sodium.

La conclusion à tirer de ces expériences, au point de vue de l'explication cherchée, est donc que l'électrolyse a pour effet de précipiter sur la cathode, du sodium qui, s'il est à l'état liquide, réduit le fluorure d'aluminium. Dans ce cas il n'apparaît que ce dernier métal. Si la température est plus haute, le sodium apparaît en vapeur, et la réduction du fluorure d'alu-

minium n'a pas lieu, faute de temps et de circonstances favorables. Dans ce cas il y a probablement dédoublement de la cryolithe, puisque, bien que le fluorure de sodium ne soit pas en excès, le fluor est tout de même fixé par l'électrolyte. Ceci

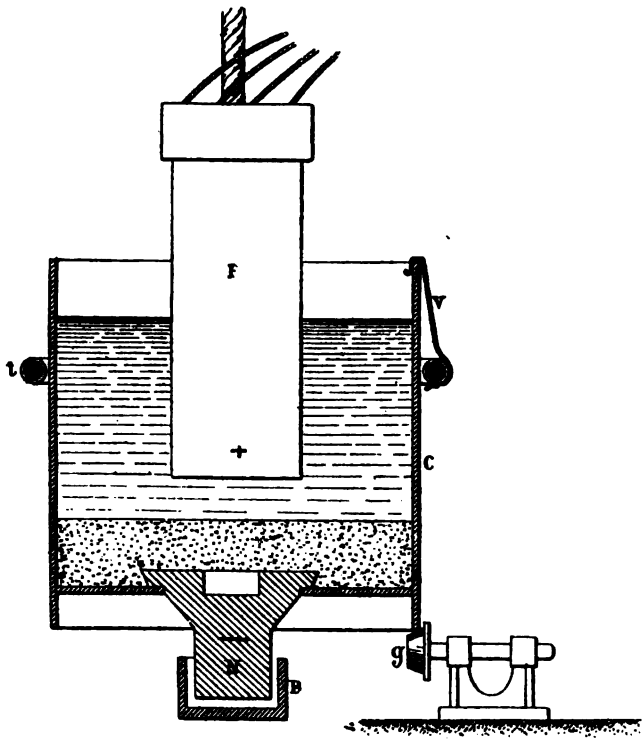


Fig. 140.— Four de Froges.

posé, le rôle de l'alumine est facile à expliquer. En effet, d'une part, nous avons un composé liquide contenant du fluor en excès et d'autre part, de l'alumine et du charbon; il est évident que si les chaleurs de formation de l'alumine et du fluorure sont comparables, nous aurons, en faveur de la conversion de l'alumine en fluorure, ce fait que l'oxygène de l'alumine pourra brûler au contact de l'anode.

En réalité, c'est bien ce qui se passe et la réaction en question, bien que secondaire, n'a lieu qu'au contact du positif en

charbon. Une autre constatation vient à l'appui de la théorie ci-dessus, c'est que le bain, bien que composé d'éléments théoriquement saturés et incapables de réaction sur l'aluminium, en a démontré une par ce fait qu'il a une force contre-électromotrice, et que le rendement en ampères n'est pas théorique ». L'usine de Froges qui fabrique aujourd'hui de l'aluminium par le procédé Héroult a utilisé également un four représenté par la figure 140, qui ne diffère pas sensiblement de celui que nous avons décrit; le fond de la cuve est traversé par l'électrode négative N qui est en cuivre et qui plonge dans une boîte en fonte B, au fond de laquelle se trouve une couche de mercure qui a pour but d'établir un bon contact électrique. Un tube t, percé de trous fins est destiné à projeter de l'eau en pluie sur l'enveloppe extérieure, si celle-ci vient à être à une température par trop élevée. Plusieurs galets de roulement *g* ont enfin pour but d'imprimer à la cuve un mouvement de rotation.

Recherches de Tucker et Moody sur la réduction de l'alumine par la chaux et le carbone. — A la suite de travaux sur les propriétés de quelques mélanges de carbures métalliques, MM. Tucker et Moody ont traité dans le four électrique un mélange composé de 100 grammes d'alumine, 112 grammes de chaux et 125 grammes de coke; le courant qu'ils ont employé avait une intensité de 150 ampères et une tension de 70 volts; on l'a fait passer dans le four pendant dix minutes. Le carbure d'aluminium produit dans cette réaction possédait des globules d'aluminium métallique : ces derniers étaient presque purs, car par l'action de l'eau, ils ne fournissaient aucun dégagement de gaz, et par l'action de l'acide chlorhydrique, ils étaient dissous; à l'analyse on y trouvait 99 0/0 d'aluminium avec une faible quantité de fer et de carbone, celui-ci ayant été entraîné mécaniquement[1]. D'après ces chi-

1. *The Reduction of alumina by calcium carbide* (Communication faite a la section de New-York de la Society of Chemical Industry, 25 octobre 1901). — Voir *l'Électricien* du 21 décembre 1901.

mistes, la réaction qui avait dû se produire était la suivante :

$$Al^2O^3 + CaC^2 = 2Al + 2CO + CaO.$$

Au cours de ces expériences, ils ont remarqué que la durée de l'expérience a une grande importance sur les résultats obtenus. Ainsi un mélange en poids de 100 parties d'alumine avec 112 parties de chaux et 125 parties de coke donne en vingt minutes plus d'aluminium qu'en dix minutes, et n'en donne pas du tout au bout de quarante minutes. La production de métal la plus considérable a été obtenue en faisant passer pendant neuf minutes un courant de 200 ampères et 50 volts dans un mélange composé de 150 parties d'alumine, 200 parties de carbure de calcium et 60 parties de coke. D'après MM. Tucker et Moody, l'oxyde d'aluminium n'est pas réduit par le charbon même à la température extrêmement élevée de l'arc électrique. L'addition de chaux et l'excès nécessaire de carbone donnent naissance à un carbure du métal alcalino-terreux qui est ensuite lui-même décomposé ; grâce à son caractère de combinaison exothermique, celui-ci produit une grande quantité de chaleur qui rend possible la réduction de l'alumine. Pour produire de l'aluminium de cette façon, le mieux est de soumettre tout le mélange à la température du four électrique, en employant un léger excès de carbone qui facilite la réaction ; mais il est nécessaire que l'opération ne dure pas plus de douze à quinze minutes, afin d'éviter la production de carbure d'aluminium.

Production de l'aluminium par l'électrolyse du sulfure d'aluminium. — Four Gooch. — Il existe différents procédés de fabrication de l'aluminium au moyen du sulfure de ce métal, tels que ceux de Péniakoff et de Gooch ; mais c'est ce dernier qui présente le plus d'intérêt, quoique, dans la pratique, il ne donne pas d'excellents résultats. Bien que le four qui a été imaginé par son inventeur ne rentre pas dans la catégorie de ceux qui méritent réellement le nom de four élec-

trique, nous le décrirons par suite des quelques particularités intéressantes qu'il présente. Le procédé employé pour extraire l'aluminium de son sulfure consiste à effectuer tout d'abord un mélange de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium, puis à alimenter ce bain fondu d'alumine, en même temps qu'on y fait passer un courant de sulfure de carbone. Les différentes réactions chimiques qui se passent entre les corps en présence transforment l'alumine en sulfure d'aluminium, lequel est décomposé par le courant.

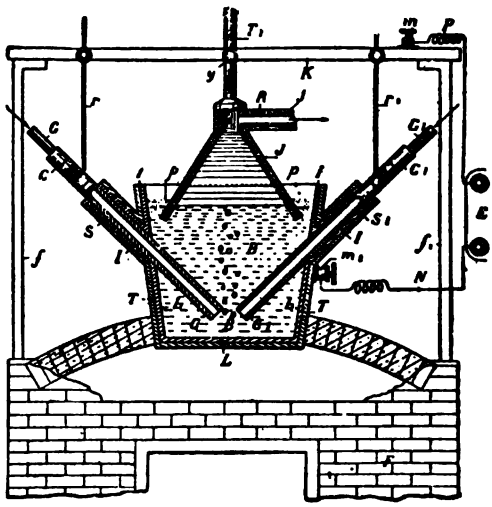


Fig 141. — Four Gooch.

L'appareil Gooch, destiné à cette fabrication, se compose d'une cuve en fer T recouverte intérieurement, sur ses parois, d'une brasque de charbon jusqu'à une certaine hauteur, déterminée généralement par la position des anodes (*fig.* 141). Celles-ci sont inclinées et recouvertes intérieurement d'une couche d'alumine servant de substance isolante; elles sont creuses de manière à permettre l'arrivée du sulfure de carbone, et sont reliées au moyen des tiges r et r^1 et de la barre conductrice K au pôle positif de la source d'énergie électrique.

A la partie supérieure du four se trouve une cheminée J en

forme d'entonnoir renversé, munie d'un tube R destiné au dégagement des gaz produits au cours de la réaction. Pendant la marche de l'opération, elle plonge légèrement dans le bain, et la surface de celui-ci comprise entre les bords du four et celui de la cheminée sont recouverts d'une faible couche de charbon destinée à éviter le contact du bain avec l'atmosphère. Pour mettre le four en fonctionnement, on fond tout d'abord le mélange de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium, puis on introduit une certaine quantité d'alumine dans le bain en fusion et l'on y fait passer un courant de sulfure de carbone. Les gaz produits s'échappent par le tube R, tandis que l'aluminium produit par la décomposition du sulfure d'aluminium, qui prend à chaque instant naissance, coule au fond de la cuve où on le recueille. D'après l'inventeur, on pourrait recouvrer le sulfure de carbone et le soufre et arriver ainsi à des résultats beaucoup plus économiques.

Impuretés de l'aluminium industriel. — Les impuretés les plus importantes de l'aluminium fabriqué industriellement sont le *fer* et le *silicium;* les autres sont constituées par des traces d'*alumine* non cristallisée, du *carbone* et du *borure de carbone.*

Le fer provient du minerai, des électrodes et des creusets [1]; le silicium provient aussi en partie des électrodes et des creusets, mais plus particulièrement de l'alumine employée. La présence de ce corps semble assez difficile à éviter, bien qu'elle n'apporte aucun effet nuisible. M. Moissan a utilisé, dans l'étude des impuretés de l'aluminium, un échantillon de métal qui présentait la composition suivante :

Aluminium	98,02 0/0
Fer	0,90
Silicium	0,81
Carbone	0,08
Azote	traces
	99,81

1. Moissan, *Sur les impuretés de l'aluminium industriel* (*Comptes Rendus*, 2 juillet 1894).

Il a pu remarquer que l'aluminium industriel contient des traces d'azote. En 1876, M. Mallet avait déjà indiqué l'existence d'un azoture d'aluminium ; c'est à ce corps légèrement soluble dans l'aluminium que l'on peut attribuer les changements de propriétés de l'aluminium, quant à sa ténacité et à sa malléabilité.

Le carbone se rencontre d'une façon constante dans l'aluminium industriel, et sa quantité peut varier de 0,080 0/0 à 0,104 0/0. Pour mettre en évidence l'action très caractéristique exercée par ce métalloïde sur les propriétés de l'aluminium, M. Moissan a essayé à la rupture deux tiges d'aluminium, dont l'une était composée de métal pur et l'autre saturée de carbone; l'aluminium fondu présentait, par millimètre carré, une charge de rupture de $11^{kg},100$ et un allongement pour 100 de 9 millimètres, tandis que le métal carburé ne présentait plus qu'une charge de rupture oscillant entre $8^{kg},6$ et $6^{kg},5$, et un allongement pour 100 de 3 à 5 millimètres.

Les cristaux de borure de carbone que l'on peut reconnaître au microscope dans le métal sont très petits, mais très nets ; ils proviennent de l'acide borique, qui sert quelquefois à agglomérer le charbon constituant les électrodes.

Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium. — L'aluminium est un métal blanc légèrement bleuâtre, possédant une grande ductilité et une grande malléabilité ; sa densité est 2,56 ; au point de vue de sa dureté et de sa tenacité, il est comparable à l'argent ; sa sonorité est très grande : en effet, si l'on suspend un lingot d'aluminium à l'extrémité d'un fil, il se produit un son semblable à celui que l'on obtient avec une cloche de verre. Il conduit très bien la chaleur et le courant électrique et entre en fusion à la température de 625°. Comme le montre la figure 142, l'aluminium à l'état d'alliage présente une résistance à la rupture très supérieure à celle que possèdent la plupart des alliages de cuivre. En effet, nous voyons par ce graphique que le bronze d'aluminium à 70 0/0 résiste à une charge de 10 kilogrammes par milli-

mètre carré, tandis que le laiton, le cuivre laminé, le bronze phosphoreux, etc., ne peuvent résister à une charge égale qu'à une température bien inférieure.

Au point de vue de ses propriétés chimiques, nous savons déjà qu'il dégage une grande quantité de chaleur en s'unissant à l'oxygène. M. Ditte a montré que si l'aluminium paraît être peu altérable par l'air, il ne doit cette propriété qu'à la facilité qu'il a de s'oxyder superficiellement et de se recouvrir d'une couche imperméable d'alumine; au contact de l'eau, il ne subit aucune altération visible et ne la décompose qu'avec une extrême lenteur par suite de la formation à sa surface d'une couche d'alumine et de gaz qui s'opposent à tout contact entre le liquide et l'aluminium. « Toutes les fois que l'aluminium se trouvera à la fois en contact avec l'atmosphère, de l'eau salée, de l'eau de mer ou de l'eau saumâtre, le métal attaqué se recouvrira d'une couche plus ou moins épaisse, plus ou moins compacte d'alumine, mélangée d'autres sels, solubles ou non. Si l'aluminium, une fois retiré du liquide, n'est pas entièrement débarrassé de cet enduit, s'il n'a pas subi des lavages convenables qui le dépouillent de toute trace de matière alcaline, son altération continuera de se faire[1]. Partout où la surface extérieure du métal aura laissé pénétrer une trace de sel marin à son intérieur, partout où un peu d'enduit demeurera adhérent à cette surface, l'attaque continuera lentement, se faisant d'autant mieux que la matière oxydée sera plus hygrométrique et rendra plus facile la réalisation des réactions chimiques possibles. Cet aluminium sera malade au même sens que le sont les objets antiques de cuivre qui, ayant été immergés dans des eaux saumâtres, continuent de s'altérer peu à peu dans la terre humide ou dans les musées, phénomène que M. Berthelot a élucidé en montrant qu'ils ont pour causes la formation et la décomposition successives d'un oxychlorure de cuivre; dans le cas de l'aluminium, le cycle des réactions exothermiques qui se reproduisent indéfiniment le change en alumine

1. Ditte, *Sur quelques propriétés de l'aluminium* (*Comptes Rendus*, 23 janvier 1899).

trihydratée cristallisée; l'oxydation, d'abord superficielle, pénètre de proche en proche jusqu'aux profondeurs de la masse métallique, dont elle détermine le gonflement et la désagrégation progressifs. »

L'aluminium est attaqué vivement à froid par l'acide chlorhydrique qui le dissout complètement; il ne noircit pas sous l'action de l'hydrogène sulfuré; le chlore, le brome et l'iode, à l'état gazeux, réagissent sur lui en le transformant en chlorure, bromure et iodure d'aluminium.

MM. Hautefeuille et Perrey ont montré que ce métal, chauffé au-dessous du rouge dans un mélange de chlore et d'oxygène, devient incandescent et se délite en donnant naissance à des lamelles d'oxychlorure d'aluminium. Les solutions de potasse et de soude l'attaquent avec dégagement de gaz hydrogène.

Il agit comme réducteur dans un grand nombre de cas, réduit au rouge blanc l'anhydride borique, la silice, les oxydes de chrome et de manganèse.

Propriétés lapidaires de l'aluminium. — L'aluminium possède une propriété très curieuse et généralement ignorée : celle de pouvoir aiguiser à la perfection les instruments tranchants délicats; la découverte de cette propriété est due à M. Bernhard. On sait que l'aluminium métallique, lorsqu'il est examiné au microscope, offre la structure d'une pierre à grains fins[1]; sous l'action du frottement, il donne une masse très fine et grasse capable d'adhérer fortement à l'acier. Si donc on aiguise des lames d'acier sur une meule en aluminium, celles-ci prendront très vite un fil tranchant qui, paraît-il, ne peut leur être communiqué par les meilleures pierres. En effet, si l'on examine au microscope une lame d'acier ayant été aiguisée sur une pierre, on voit des inégalités et des aspérités; la même lame aiguisée sur une meule en aluminium et examinée dans les mêmes conditions, laissera apparaître un fil défini par une ligne droite et complètement unie.

1. D'après la *Zeitschrift für Elektrotechnik* (1902).

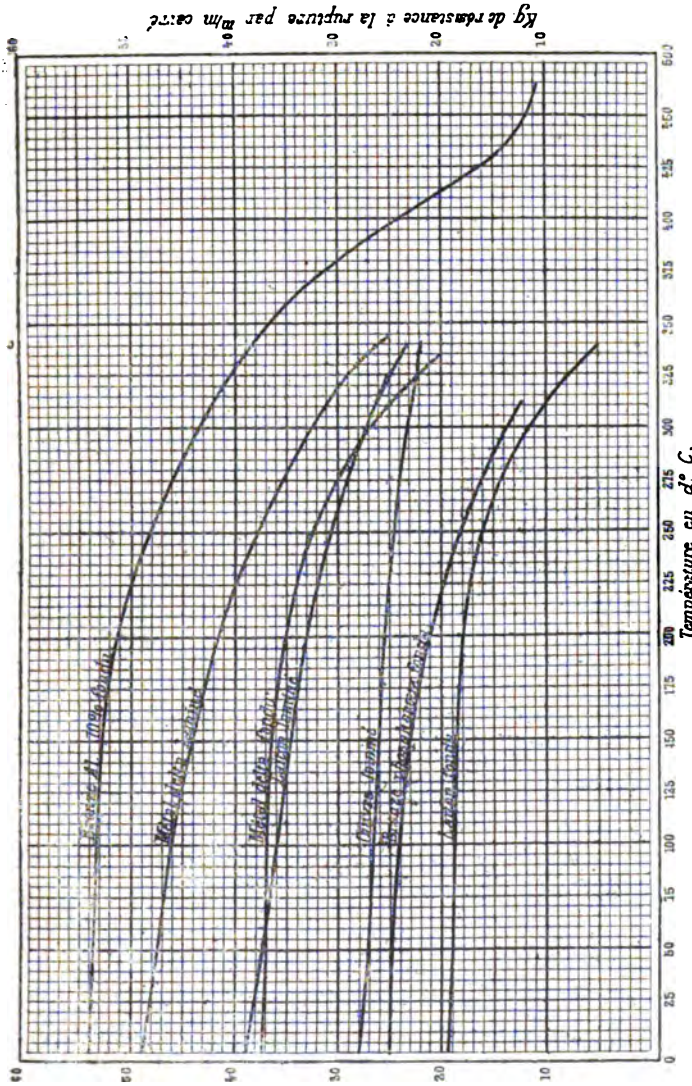


FIG. 142. — Graphique montrant les variations de résistance à la rupture offertes par différents alliages métalliques en fonction de la température.

Usages de l'aluminium. — L'aluminium est employé d'une manière générale pour tous les usages qui demandent un métal possédant à la fois une grande ténacité et une grande légèreté. Il sert notamment à construire des longues-vues, des lunettes de spectacle, des objets de toutes sortes; sa propriété d'être inaltérable par l'hydrogène sulfuré le fait employer à la place de l'argent en feuilles, dans les papiers de tenture, les cuirs argentés; il sert également dans l'affinage de l'acier.

L'aluminium est utilisé depuis quelque temps comme conducteur électrique et, d'après les renseignements qui ont été fournis à ce sujet, il paraîtrait qu'il donne les résultats les plus satisfaisants. On a créé, en 1902, dans la vallée de Pompéi un réseau de canalisations électriques dont la longueur, qui est de 20 kilomètres environ, est tout entière composée de fils en aluminium. La Compagnie « Niagara Falls Power » a construit une grande partie de sa ligne, entre les chutes et Buffalo, avec des câbles en aluminium, de 37 fils chacun, portés par des poteaux distants de 34 mètres environ. De même, la Compagnie « Standard Electric », de Californie, utilise des fils d'aluminium de $7^{mm},5$ qui offrent une conductibilité égale au $\frac{59,9}{100}$ de celle du cuivre. En Angleterre, on a utilisé sur une ligne aérienne transportant l'énergie électrique depuis les chutes de Snoqualmie jusqu'à Reuton, Seattle et Facoms, un poids d'aluminium égal à 563.025 kilogrammes. La Compagnie « Pittsburg Reaction » a fourni récemment 68.000 kilogrammes de conducteurs en aluminium pour le chemin de fer nord-ouest de Chicago. On voit par là que les emplois de ce métal tendent à se vulgariser de plus en plus.

Alliages d'aluminium. — Les alliages d'aluminium sont aujourd'hui très répandus et se multiplient de jour en jour; l'un des plus importants est le *bronze d'aluminium* employé dans les constructions mécaniques pour remplacer le bronze ordinaire; le *nickel-aluminium* et le *nickel-cuivre-aluminium*, qui sont très faciles à laminer et possèdent en outre une grande

solidité, résistent aux agents chimiques avec une grande énergie et sont à ce point de vue les moins attaquables parmi les alliages d'aluminium ; l'alliage *nickel-fer-aluminium* présente la particularité de se travailler facilement à la lime, mais possède l'inconvénient d'être très cassant. L'alliage *titane-aluminium* à 3 0/0 de titane est, d'après Brown, presque aussi dur que le fer. Le *partinium,* du nom de son inventeur, M. Partin, résulte de la fusion d'un mélange en proportions déterminées de cuivre, d'étain et d'arséniate de potasse ; quand l'alliage est obtenu on le fond de nouveau, d'abord avec de l'antimoine et du tungstène puis avec de l'aluminium ; on peut remplacer le mélange de tungstène et d'antimoine par une charge équivalente de magnésium pulvérisé. L'alliage *antimoine-aluminium* ne contenant que 5 0/0 d'antimoine possède une grande dureté, une ténacité et une élasticité remarquables ; il est en même temps très malléable ; l'alliage *étain-aluminium* possède la particularité d'être plus facilement attaqué par les agents chimiques que ses deux composants isolés ; on l'emploie fréquemment dans la construction des appareils de physique, à cause de son faible coefficient de dilatation. Les alliages de *ferro-aluminium* et de *ferro-silicium-aluminium* sont très friables et ne peuvent par suite être utilisés dans les constructions mécaniques, mais ils peuvent être utilisés avantageusement comme réducteurs.

La Société allemande *Magnalium* a signalé dernièrement un nouvel alliage que l'on obtient en fondant ensemble 100 parties d'aluminium et 2 à 10 parties de magnésium ; lorsqu'il est fondu, il se distingue à peine de l'aluminium pur : à l'état solide, il peut se laminer et s'étirer exactement comme l'aluminium dont il possède du reste tous les inconvénients : il est en effet d'une manipulation difficile lorsqu'on le travaille avec des instruments tranchants ou à la lime. Mais dès qu'on le soumet à l'action d'une presse ou d'un laminoir il ne présente plus ces défauts et peut être facilement travaillé. Pour donner à cet alliage les qualités requises, on le soumet à des laminages successifs à froid et à chaud (à 400° ou 500°) jusqu'à ce qu'il

possède une solidité convenable. L'alliage formé de 100 parties d'aluminium et de 3 à 5 parties de magnésium est comparable au laiton quant à sa solidité, et possède, en outre, une ténacité plus grande.

Principales usines d'aluminium. — Les principales usines qui s'occupent actuellement de la fabrication de l'aluminium à l'aide du four électrique sont les suivantes : en France, l'usine de la Praz, appartenant à la Société électro-métallurgique française ; l'usine de Calypso, appartenant à la Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue ; en Suisse, l'usine de Newhausen, appartenant à l'Aluminium Industrie Aktien Gesellschaft ; en Allemagne, l'usine de Rheinfelden, appartenant à la même Société ; en Autriche, l'usine de Lend-Gastein, appartenant également à la même Société ; en Angleterre, l'usine de Foyers, appartenant à la British Aluminium C° ; aux États-Unis, l'usine de Niagara-Falls, appartenant à la Pittsburg Reduction C°. La production totale de ce métal dépasse aujourd'hui certainement 7.000.000 de kilogrammes.

L'aluminium reçoit aux États-Unis de vastes applications : la Pittsburg Reduction C° utilise environ 1.500 chevaux pour la production de ce métal que l'on extrait de la *bauxite*, à raison de 4.500 tonnes par an, dans les trois établissements que possède cette Compagnie à Niagara et Shawinigan-Falls. Cette production équivaut à un rendement de $0^{kg},90$ par cheval-jour de vingt-quatre heures (l'année étant de 360 jours effectifs). Le principal emploie de l'aluminium aux États-Unis est actuellement celui de la construction des lignes de transmission ; les derniers travaux effectués à ce sujet ont nécessité 200.000 kilogrammes de métal valant 160.000 dollars ou 800.000 francs. Les autres usages de ce métal sont pour la fonderie, la construction des automobiles, la fabrication des ustensiles de cuisine, etc. Un emploi assez récent de ce métal est celui qui résulte de son usage comme coupe-circuit pour le remplacement des plombs.

Aluminothermie. — La quantité de chaleur dégagée par un kilogramme d'aluminium brûlant à l'état de Al^2O^3 étant très considérable, on conçoit que ce métal puisse facilement effectuer des réductions chimiques ; la température dégagée par l'action de l'aluminium sur un oxyde métallique est tellement élevée qu'on peut obtenir facilement la fusion de l'alumine, bien que ce corps soit un des corps les plus réfractaires que l'on connaisse. M. Moissan avait appliqué ce procédé à la préparation des alliages d'aluminium.

Si, d'un autre côté, nous mélangeons intimement dans un creuset de l'aluminium en petits grains avec de l'oxyde de chrome ou de manganèse et que nous produisions l'inflammation de ce mélange, la réduction s'opérera avec la plus grande facilité et le métal se séparera à l'état fondu, tandis que l'alumine qui a pris naissance dans la réaction formera une scorie surnageant au-dessus du métal fondu. Pour enflammer le mélange, il suffit d'y introduire une petite cartouche constituée par de la *poudre d'aluminium et du bioxyde de baryum agglutinés*, dans laquelle est fixée un ruban de magnésium qu'on enflamme ; au fur et à mesure que la réaction s'effectue on ajoute de nouvelles quantités du mélange et l'on obtient ainsi en une seule opération de grandes quantités de métal.

Ces opérations, qui, lors des premiers essais, étaient assez dangereuses à cause du grand dégagement de chaleur produit subitement, ont été rendues faciles par les recherches de M. Goldschmidt qui est parvenu à les rendre tout à fait régulières. Dans le procédé qu'il a imaginé, on mélange l'oxyde dont on veut obtenir le métal et l'aluminium en proportions moléculaires et on l'introduit dans un creuset garni intérieurement d'un enduit réfractaire et extérieurement d'une sorte de grillage destiné à éviter la rupture du creuset. La cartouche étant introduite on met le feu au ruban de magnésium et celui-ci se communique à toute la masse d'une façon très calme et sans projection, si le mélange ne renferme pas d'humidité.

Corubis. — L'alumine qui résulte de la réaction n'est autre que du rubis artificiel, coloré en rouge par l'oxyde métallique, s'il s'agit du chrome ; ce rubis, qui est très dur, peut remplacer avantageusement l'émeri pour tous les usages auxquels celui-ci est destiné. Le rubis ainsi obtenu porte le nom de *corubis*, pour le distinguer du rubis artificiel obtenu par les procédés que nous avons précédemment décrits.

Application de l'aluminothermie à la soudure des métaux. — Thermite. — Thermite-silicium. — MM. Karl et Hans Goldschmidt ont fondé, près de leur importante usine de produits chimiques d'Essen-sur-Ruhr, une société pour l'exploitation de l'*aluminothermie*. En effet, l'aluminothermie peut facilement s'adresser à la soudure proprement dite ou jonction intime de deux pièces de même métal ; on emploie dans ce cas la *thermite*, qui résulte d'un mélange d'oxyde de fer et l'aluminium, et qui n'est utilisée que comme agent de chauffage. Dans l'usine d'Essen, on emploie environ 100.000 kilogrammes d'aluminium pulvérisé par an pour la production de cette substance. On peut facilement avec ce procédé souder des pièces énormes de marine et réparer sans démontage des arbres porte-hélices ayant jusqu'à $0^m,50$ de diamètre, ainsi que des pièces de gouvernail d'un poids de plusieurs milliers de kilogrammes.

Pour opérer par exemple la soudure de deux tubes de fer, on commence d'abord par bien nettoyer à la lime les parties à réunir, puis on les place dans un outil destiné à les serrer fortement l'une contre l'autre lorsque le moment sera venu. On entoure la partie à souder d'une sorte de moule en tôle laissant entre les tubes et lui-même un espace suffisant pour la coulée du mélange. Pour effectuer la soudure, on place une petite quantité de thermite dans un creuset, on l'enflamme et l'on ajoute progressivement de nouvelles quantités de thermite ; lorsque la fusion est complète, on verse le contenu du creuset dans le moule ; l'alumine coule la première à une température de 2.500° environ et forme sur les parois froides du moule et du tube une couche de 2 à 3 millimètres d'épaisseur qui permet

d'opérer la soudure sans provoquer la fusion de tout le métal. Lorsque la température du tube est maximum, on force les deux tubes l'un contre l'autre et l'on enlève le moule ; la soudure ainsi effectuée est si parfaite qu'on ne la distingue que très difficilement.

Ammonal. — On donne le nom d'ammonal à un explosif constitué par un mélange de nitrate d'ammoniaque, de carbone et d'aluminium pulvérisé; si on enflamme ce mélange à l'air libre, il brûle simplement avec une grande rapidité, avec un pouvoir éclairant considérable; mais si on l'enflamme sous pression, la haute température de combustion de l'aluminium donne aux gaz qui ont pris naissance pendant la réaction une force brisante considérable qui permet à ce mélange d'être employé comme explosif. Une société assez importante s'est constituée en Angleterre pour l'exploitation des brevets concernant l'invention de Fuhrer, de Vienne.

CHAPITRE XI

L'ÉLECTRO-SIDÉRURGIE OU LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU FER ET DE L'ACIER AU FOUR ÉLECTRIQUE

Considérations générales sur l'électro-sidérurgie. — Four Shaw et Allis. — Four De Laval. — Procédé de Gysinge. — Four Kjellin-Bénédicks. — Four de la Société électro-métallurgique française. — Four de Froges. — Bessemer électrique Héroult. — Haut-fourneau électrique Keller. — Four électrique d'affinage. — Description d'une aciérie électrique. — Usine de Livet. — Fours Gin pour la fabrication électrique de l'acier. — Four Harmet. — Four Stassano. — Four Schneider. — Four Conley. — Four Ruthenburg.

Historique. — Le premier four électrique véritable qui ait été construit pour la métallurgie du fer est celui de Pichon, inventé le 16 mars 1853, qui avait pour but, comme nous l'avons vu précédemment, de réaliser « une application économique et générale de la lumière électrique à la métallurgie et principalement à celle du fer ».

La même année, Johnson prit un brevet anglais relatif à un four ayant la même disposition que celui de Pichon. Quelques années plus tard, en 1862, l'Anglais Monckton indiqua la carburation électrique pour produire l'acier; mais les moyens dont on disposait à cette époque pour produire l'énergie électrique ne permirent pas d'étendre à l'industrie les appareils imaginés.

En 1878, apparaissent les fours de Lane Fox, d'Edwars, de Lontin et Bertin, et enfin celui de Siemens, qui figura en 1881 à l'Exposition internationale d'électricité. En 1886,

l'industrie métallurgique bénéficia d'un creuset de fusion où l'opération pouvait se faire en présence de gaz inertes ; Menges construisit également un four la même année ; deux ans plus tard, W. Cross, puis Reuleaux inventèrent des hauts-fourneaux, mais qui ne purent recevoir aucune application pratique.

Des appareils plus ou moins ingénieux se succédèrent alors assez rapidement : tels sont ceux de Taussig (creuset de fusion à l'abri de l'air), Shaw et Allis, en 1891, De Laval (1892), Urbanitzky et Fellner (1893), etc.

Considérations générales sur l'électro-sidérurgie. — D'après M. Keller, qui a étudié pratiquement la réduction électrique des minerais de fer, l'emploi de l'électricité dans ce traitement n'est économiquement et pratiquement possible que :

1° S'il s'agit de la fabrication des fontes spéciales provenant des minerais purs obtenus à l'usine hydro-électrique dans de bonnes conditions économiques ;

2° S'il s'agit de créer la métallurgie du fer et de l'acier dans un pays où elle n'existe encore pas, où le charbon doit être importé, où le minerai de fer est abondant et de bonne qualité, et où les forces naturelles existent à proximité des mines de fer.

M. Gin, à qui l'on doit des procédés de fabrication électrique de l'acier très économiques et à très bon rendement, s'exprime ainsi au sujet de l'avenir réservé à l'électro-sidérurgie : « On peut estimer, dit-il, que la solution technique de ce problème est un fait accompli, mais il convient de faire quelques réserves au sujet du résultat économique. Il ne faut pas oublier, en effet, que si l'électricité est la plus maniable des formes de l'énergie, elle est généralement aussi la plus coûteuse. Il ne faut donc l'utiliser qu'à bon escient et en limiter l'emploi aux seules applications dans lesquelles s'affirme nettement sa supériorité. En examinant attentivement toutes les données du problème, il est facile de se convaincre que l'application de l'énergie électrique à l'extraction directe du fer des minerais ne

peut être avantageuse que dans des conditions tout à fait exceptionnelles.

« Il faut reconnaître d'abord que le haut-fourneau moderne, au perfectionnement duquel tant de métallurgistes ont consacré leurs efforts, est un merveilleux outil métallurgique, dans lequel l'utilisation calorifique se rapproche tellement de la perfection, que c'est poursuivre une utopie que de vouloir lui substituer le four électrique, cette substitution n'étant du reste admissible que dans certaines régions particulièrement favorisées au point de vue hydraulique et minier.

« Mais il n'en est plus de même si l'on réduit le rôle de l'énergie électrique à la transformation en acier de la fonte brute. Dans ce cas, le four électrique l'emporte nettement sur le four Martin, pourvu toutefois que l'énergie électrique soit obtenue à un prix acceptable, par l'intervention d'une puissance hydraulique ou même par l'utilisation de l'énergie disponible dans les gaz des hauts-fourneaux. Dès que sera accomplie par ce dernier moyen l'union du haut-fourneau pour la fonte, du convertisseur Bessemer pour les aciers communs et de l'épurateur électrique pour les autres aciers, l'industrie sidérurgique aura réalisé l'utilisation la plus parfaite de la puissance calorifique de la houille. »

Nous voyons, d'après ce qui précède, que la fabrication électrique de la fonte présente peu de chances de succès, tandis que celle de l'acier donne déjà les plus heureux résultats. Les différentes méthodes qui ont été employées jusqu'à ce jour en électro-sidérurgie sont assez nombreuses, mais celles qui ont contribué le plus à l'intérêt de la question sont celles de Gin Leleux (1897), Stassano (1898), Kjellin (1900), Héroult (1901), Keller (1901), Harmet (1901), Schneider (1901), Ruthenburg (1901), Conley (1902), Gin (1903 et 1904).

Avantages des fours électriques dans la fabrication du fer et de l'acier. — On peut fabriquer au four électrique tous les aciers demandés dans l'industrie, et avec d'autant plus de facilité que, contrairement à ce qui se passe dans la métallur-

gie ordinaire, on peut pour ainsi dire *doser* au cours de la fabrication électrique non seulement le carbone, mais tous les éléments étrangers devant faire partie du produit définitif. L'acier au nickel est aujourd'hui d'une application courante :

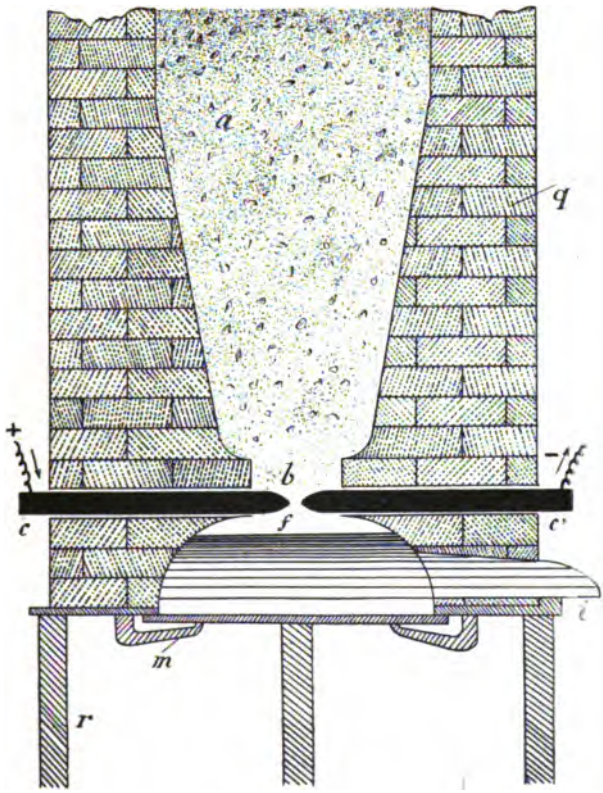


FIG. 143. — Four Shaw et Allis.

avec 3 0/0 de nickel, il peut servir à la fabrication des pièces de canon; l'acier au chrome est, en raison de sa dureté, très employé pour les pièces d'atelier soumises à un frottement continuel; l'acier au tungstène-nickel sert à fabriquer des outils à grande vitesse de coupe; l'acier au tungstène est utilisé pour la construction des aimants permanents; l'acier au phosphore, bien que très fragile, est susceptible de prendre

un beau poli et peut par suite recevoir un grand nombre d'applications ; l'acier au molybdène-nickel peut servir, en raison de sa ductilité, à construire les pièces flexibles employés dans la traction ou dans les transmissions.

Four Shaw et Allis. — Ce four, qui date de 1891, était destiné à la fusion de la fonte ; à sa base, il possède (*fig.* 143) un étranglement *bf*, et c'est à cet endroit que sont placées les électrodes de charbon *c* et *c'* que l'on rapproche l'une de l'autre à l'aide d'un contrepoids agissant sur une bobine engrénant avec la crémaillère du porte-charbon. Les matières se chargeaient par le haut de l'appareil et étaient ensuite fondues par leur passage entre les deux électrodes ; elles venaient ensuite tomber sur une sole mobile constituée par deux plaques métalliques garnies superficiellement de matières réfractaires et réunies au fourneau par des charnières *m*. Un four semblable à celui-ci a été destiné au traitement des minerais de fer ; la seule modification qu'il présentait consistait en ce que les électrodes étaient placées à l'endroit où commence l'hémisphère *f*.

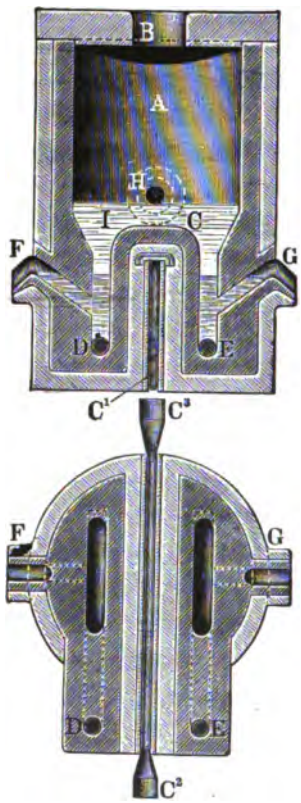


Fig. 144 et 145. — Four De Laval (coupes verticale et horizontale).

Four De Laval. — De Laval a proposé un four électrique destiné à la fusion des métaux et particulièrement au raffinage du fer, qui est représenté par les figures 144 et 145. Les minerais de fer sont d'abord grillés avec les fondants ordinaires de façon à être réduits, mais sans fondre, cette fusion devant s'opérer dans l'appareil même. L'espace de

fusion est divisé en deux compartiments par un pont en matière réfractaire CI, refroidi intérieurement par un courant d'eau allant de C^2 en C^3. Les électrodes de charbon D et E sont logées horizontalement à la partie inférieure de ces deux compartiments. Le couvercle de la cuve A est muni d'une ouverture B par laquelle on charge le métal; celui-ci se raffine et le courant est suffisamment intense pour que la chaleur dégagée au contact des électrodes maintienne le métal à l'état liquide; afin d'éviter les phénomènes électrolytiques, on emploie le courant alternatif; le métal se répand dans les deux compartiments latéraux, et, lorsqu'il a atteint une certaine hauteur, il s'écoule par les deux siphons F et G; quant aux scories elles sont évacuées par un orifice H.

Procédé de Gysinge. — Four Kjellin-Bénédicks. — On fabrique actuellement, dans l'aciérie de Gysinge (Suède), de l'acier coulé au moyen du courant électrique. Le propriétaire de cette usine, M. Bénédicks, installa en 1899, sur les conseils de M. Kjellin, ingénieur, un four électrique destiné à la fabrication de l'acier, et dont la caractéristique principale est qu'il ne comporte pas d'électrodes. Le 18 mars 1900, on obtint la première coulée et l'on reconnut que l'acier produit était de très bonne qualité. Au point de vue technique, le problème était donc complètement résolu, mais non au point de vue économique. En effet, on ne parvenait avec ce four qu'à obtenir 270 kilogrammes d'acier coulé par vingt-quatre heures, et le four ne pouvait recevoir à la fois que 80 kilogrammes de minerai. L'énergie nécessaire était fournie par une chute d'eau de 3 mètres de hauteur faisant mouvoir une turbine actionnant une machine dynamo de 78 kilowats.

L'intérêt tout particulier du principe ressort de la construction même du four. Comme le montre les figures 146 et 147, le four électrique Kjellin se compose en principe d'un transformateur dont le primaire serait constitué par un fil très fin alimenté par un courant à haute tension et le secondaire par une seule spire fermée sur elle-même et constituée par le bain métallique

à transformer en acier; comme on le voit, le procédé est assez original et non moins intéressant, car il diffère complètement de tous ceux imaginés jusqu'à ce jour.

Pratiquement, l'appareil se compose d'un bloc en matière réfractaire dans lequel est ménagée une rainure circulaire *a*

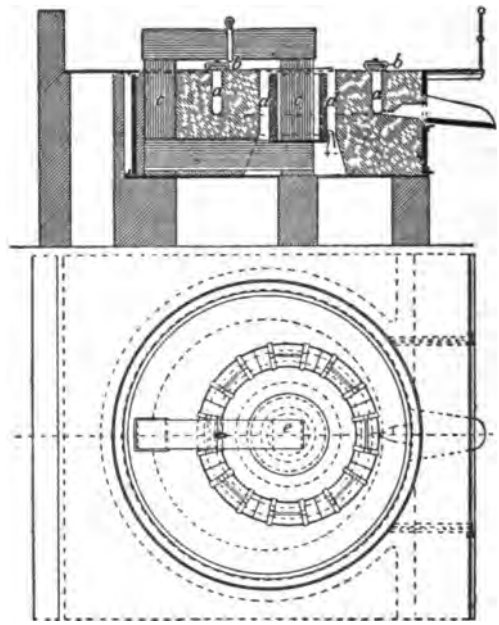


Fig. 146 et 147. — Four de Cysinge (système Kjellin-Benédicks) (coupes verticale et horizontal).

servant de creuset de fusion; pendant le cours des opérations, cette rainure est complètement fermée par un couvercle mobile *b*. Au centre, se trouve un noyau de fer quadrangulaire *c* constitué par de minces feuilles de fer doux se prolongeant sur l'un des côtés du four, comme on le voit sur la figure; ce noyau de fer est enfin lui-même entouré d'une bobine de fil de cuivre. Il est alors facile de comprendre que, si l'on met en communication respective les deux extrémités du fil de la bobine avec les deux pôles d'une source d'énergie électrique à haute tension, on recueillera dans le métal en fusion constituant le secondaire

du transformateur un courant d'intensité considérable, en raison de sa grande conductibilité. Les phénomènes électriques qui se passent dans ce four sont identiques à ceux qui prennent naissance dans un transformateur ordinaire abaisseur de tension dont le circuit primaire présenterait un grand nombre de tours et le circuit secondaire un seul tour.

On peut donc par ce procédé obtenir très aisément le degré de chauffage voulu dans le métal fondu en réglant convenablement l'intensité du courant dans la bobine entourant le

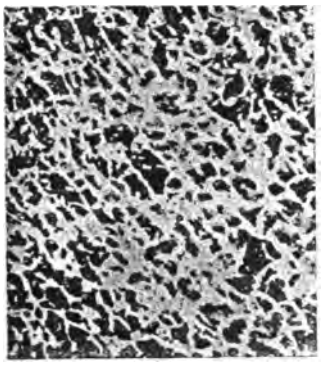


Fig. 148. — Acier d'Osterly (au creuset).

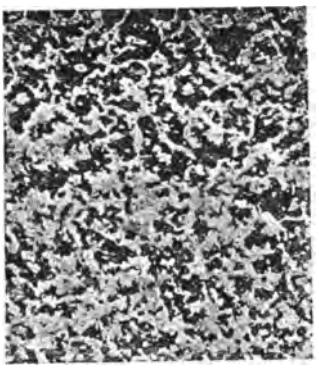


Fig. 149. — Acier de Gysinge (électrique).

cadre de fer doux rectangulaire. Les fours qui furent construits à la fin de l'année 1900 donnèrent d'assez bons résultats, et permirent, en utilisant une dynamo de 58 kilowatts, d'obtenir 700 kilogrammes d'acier en vingt-quatre heures. A la suite de nouvelles expériences, on a construit en mai 1902 un nouveau four électrique qui donna des résultats satisfaisants à tous les points de vue; il fonctionne au moyen d'une turbine de 300 chevaux directement accouplée sur l'arbre de la dynamo et peut recevoir 1.800 kilogrammes de minerai; il peut fournir 4.100 kilogrammes d'acier en vingt-quatre heures avec 165 kilowatts de dépense d'énergie; on laisse dans le four environ 800 kilogrammes de fonte pour servir de circuit secondaire, et chaque coulée fournit environ 1.000 kilogrammes d'acier; en le chargeant ainsi de matières brutes à froid, on

peut réaliser une production annuelle d'au moins 1.500 tonnes.

D'après les expériences qui ont été faites, le cheval-heure revient à 0 fr. 015. M. Kjellin a calculé qu'avec un four de 736 kilowatts, il pourra facilement produire 35.000 kilogrammes d'acier par vingt-quatre heures; étant donné, de plus, que les réparations et les travaux d'entretien sont très minimes, le prix de revient de l'acier électrique peut soutenir la concurrence de l'acier obtenu par les procédés métallurgiques ordinaires.

Pour mettre l'appareil en fonctionnement, on charge la rigole circulaire avec de la fonte et des riblons de fer; puis une fois toute la masse fondue et échauffée, on ajoute un peu de fer manganésé ou tout autre produit nécessaire à la constitution de l'acier et on continue l'opération pendant une demi-heure environ. Au bout de ce temps, l'acier est prêt pour la coulée; cette dernière opération s'effectue comme dans la métallurgie ordinaire.

Propriétés particulières de l'acier de Gysinge. — D'après M. Kjellin, l'acier ainsi fabriqué est de qualité supérieure : il possède une dureté et une densité remarquables; il est, de plus, très homogène et très tenace; en outre, il s'égrène et se déjette moins facilement que l'acier ordinaire, à la trempe. Ces propriétés spéciales qui diffèrent dans une certaine mesure de celles des aciers ordinaires, sont sans doute attribuables à l'absence de gaz. Les deux épreuves micrographiques ci-dessous permettent d'établir une compression, au point de vue de l'homogénéité, entre l'acier de Gysinge et celui d'Osterby, obtenu au creuset; on voit nettement que celui de Gysinge est beaucoup plus homogène que celui d'Osterby. L'analyse des échantillons ayant servi à ces études micrographiques a donné les résultats suivants :

ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS	ACIER ÉLECTRIQUE DE GYSINGE		ACIER D'OSTERBY	
	1er ÉCHANTILLON	2e ÉCHANTILLON	1er ÉCHANTILLON	2e ÉCHANTILLON
Carbone.....	1,450 0/0	1,200 0/0	1,550 0/0	1,300 0/0
Silicium.....	0,470	0,740	0,230	0,310
Manganèse...	0,490	0,460	0,330	0,300
Phosphore...	0,011	0,013	0,015	0,014
Soufre	0,010	0,010	0,005	0,005

On peut fabriquer par le procédé Kjellin-Bénédicks des aciers spéciaux au nickel, au chrome, au manganèse, au tungstène, sans qu'il y ait pour cela la moindre difficulté. L'acier chromé et l'acier au tungstène qui sortent des usines de Gysinge se prêtent tout particulièrement à la torsion ; on a de même constaté que l'acier au tungstène fabriqué par M. Kjellin permet de construire des aimants permanents beaucoup plus puissants que ceux que l'on fabrique avec l'acier ordinaire.

Fours de la Société électro-métallurgique française. — Cette Société, dont l'usine est à Froges, a créé divers modèles de four, les uns à résistances, les autres à arc et à résistance combinés qui permettent d'obtenir de la fonte ou de l'acier. Le four à résistance qu'elle a imaginé se compose d'un creuset monté sur roues, pouvant entrer dans une chambre en matière réfractaire à la partie supérieure de laquelle se trouve une électrode verticale mobile pouvant pénétrer dans le creuset ; celui-ci est en charbon et sert de seconde électrode. On peut avec ce four et pendant une même opération obtenir à volonté de la fonte, du fer ou de l'acier ; la réduction, l'affinage et l'épuration se font successivement : il suffit, en effet, d'ajouter au mélange les réactifs convenables et de régler la température.

Cette Société a créé, en 1901, un nouveau four basé sur le même principe, mais comportant deux électrodes verticales parallèles et deux trous de coulée à des niveaux différents : le trou de coulée supérieur sert à l'évacuation des laitiers et

l'inférieur à la coulée du métal. On charge d'abord le four avec le mélange de charbon et de minerai ou encore avec des riblons et de la fonte ; pour faciliter la circulation des gaz, on n'emploie que des matières non pulvérulentes. On détermine d'avance pour chaque four et pour chaque produit définitif la quantité de carbone à introduire dans le mélange. Lorsqu'on veut obtenir des aciers spéciaux (aciers au chrome, aciers au manganèse), on ajoute les métaux destinés à former l'alliage avant la coulée et dans des proportions convenables.

Four de Froges pour la production électrique de la fonte. — La Société électrométallurgique française a créé récemment un four électrique[1] pour la production de la fonte destinée spécialement à la fabrication de l'acier et qui présente un grand intérêt : en effet, dans ce four, on ne réduit par le charbon que la moitié environ du minerai, l'autre moitié étant réduite par les gaz de la réaction ; on peut, par suite, réaliser une économie considérable.

Le procédé a pour but de fabriquer une fonte phosphoreuse ou siliceuse contenant assez de ces éléments, produits électriquement, pour que la fonte obtenue puisse être bessemerisée pour la fabrication d'une certaine classe de produits, rails, poutrelles, et être également traitée pour l'obtention de produits fins au four électrique à acier. On peut ainsi, avec ce four, obtenir avec un minimum de charbon et de la force hydraulique, de l'acier commun et de l'acier fin.

L'appareil se compose (*fig.* 150) d'un creuset *a* en graphite, surmonté d'une hausse *b* amovible ou non, et d'une électrode verticale *c* pouvant être abaissée ou relevée à volonté par les procédés habituels. Ce four diffère des appareils ordinaires en ce sens qu'il fonctionne à la fois par arc et par résistance, les deux parties, arc et résistance étant en série dans le même four. Au fond du creuset se trouve une plaque de fonte *d* dans laquelle sont prisonnières des pièces de fer *e* destinées à faire bon contact avec le graphite ; cette plaque de fonte fait ainsi

1. *La Houille blanche*, novembre 1904 (Brevet n° 341611, 25 mars 1904).

corps avec l'enveloppe du creuset et sert également de conducteur. Le creuset est constitué par de la poussière de graphite agglomérée au goudron dans toute la partie en contact avec la fonte et les laitiers. La hausse *b*, qui peut être garnie

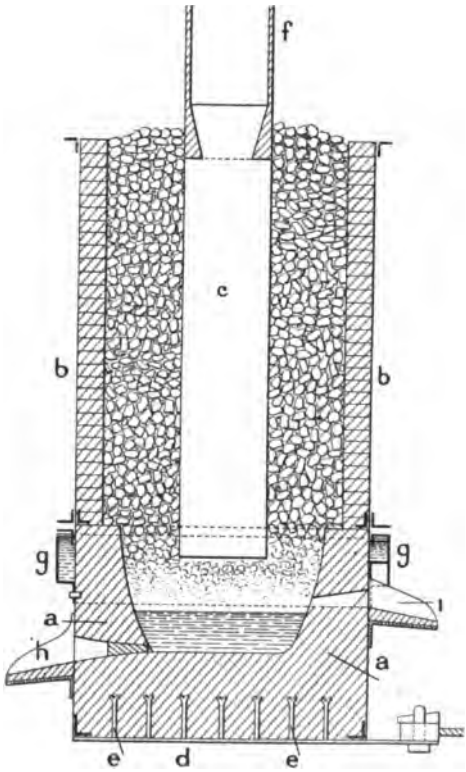


Fig. 150. — Four de Froges.

ou non de briques, possède une forme telle que les charges de matière descendent vers le fond de la façon la plus avantageuse, suivant l'espèce de minerai traité.

A la partie supérieure de l'électrode en charbon se trouve une pince *f* qui assure un bon contact entre les conducteurs d'arrivée du courant et l'électrode elle-même ; cette pince est construite de telle manière qu'elle soit sur le prolongement de l'électrode, de manière à pouvoir glisser facilement à travers la charge ; cette disposition a pour résultat de permettre

un certain degré d'usure de l'électrode. Afin de protéger le creuset contre l'action des laitiers non réduits, il est avantageux de faire circuler de l'eau froide dans le couloir *g* entourant le four.

On peut alimenter ce four soit par du courant continu, soit par du courant alternatif et se servir de deux ou plusieurs électrodes en parallèle ou en série. Son fonctionnement est le suivant: on charge d'abord l'appareil d'un mélange de minerai, castine et charbon, le tout de préférence en petits fragments (on peut même utiliser une forte proportion de poussières). L'arc fond le minerai qui filtre par gravité au travers d'un magma de charbon qui se sépare lui-même sous l'électrode, et qui, étant lui-même très résistant, parce qu'il est en petits morceaux et à une température modérée, chauffe par résistance et effectue la réduction et aussi la saturation du fer par le carbone.

Lorsque l'appareil est amorcé, on le remplit jusqu'en haut avec le mélange des matières premières ; les gaz provenant de la réduction sont uniquement constitués par de l'oxyde de carbone pur circulant facilement à travers la charge, quelque résistante qu'elle soit, parce que la pression n'a d'autre limite que la résistance des parois et du bouchage des trous de coulée, et que d'ailleurs leur volume n'est pas considérable.

L'oxyde de carbone ainsi produit réduit le minerai solide contenu dans la hausse et brûle à l'état d'acide carbonique, de sorte que les gaz qui se dégagent à la partie supérieure du four sont à une température relativement faible et ininflammables ; les calories contenues dans le charbon sont donc entièrement utilisées.

On peut introduire le charbon de réduction par une électrode creuse ou bien le mettre sous forme de briquettes dont l'agglomérant le protégera pendant la descente et fondra en arrivant dans la zone très chaude. On peut obtenir par l'application de ce procédé les réactions suivantes :

$$FeO + C = Fe + CO$$
$$FeO + CO = Fe + CO^2.$$

Dans le haut-fourneau, ces réactions ne peuvent s'effectuer qu'incomplètement puisque 50 0/0 environ de l'énergie initiale du charbon est dépensée sous forme de gaz non oxydé. L'avantage de ce four consiste donc en ce que, avec un appareil très simple et très peu coûteux, on peut fabriquer de la fonte de telle qualité qu'on la désire avec un minimum de charbon et une dépense restreinte d'énergie électrique.

Un four semblable à celui qui vient d'être décrit demande une puissance de 1.000 chevaux pour fabriquer 10 à 12 tonnes par jour avec un minerai contenant 50 à 60 0/0 de fer. Le creuset possède un diamètre intérieur de 1^{m},50, en haut du garnissage de graphite, et sa profondeur est de 0^{m},70 ; la hau-

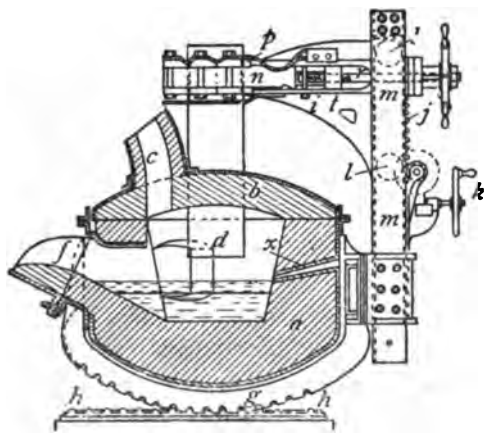


Fig. 151. — Bessemer électrique Héroult.

teur du trou à laitier au-dessus du fond est de 0^{m},33 ; le diamètre intérieur du fond du creuset est de 1 mètre, et l'enveloppe extérieure a environ 2^{m},60 de hauteur et 2 mètres de diamètre. Quant au poids du métal fourni par chaque coulée, il est de 1.500 kilogrammes.

Bessemer électrique Héroult. — M. Héroult a imaginé un bessemer électrique représenté par la figure 151 et qui est

installé aux usines de la Praz[1]. Cet appareil se compose d'un couvercle *b* portant une cheminée *c* pour l'évacuation des gaz et de deux électrodes traversant le couvercle; un système de potences les soutient et permet également de les élever ou de les abaisser à volonté. A la base du creuset se trouve un boudin à crémaillère engrenant avec une autre crémaillère servant de base à l'appareil; de cette façon, le creuset peut osciller très facilement. Deux petites portes ménagées dans les parois latérales permettent de charger le four, de le nettoyer et de le réparer s'il y a lieu.

Cet appareil, qui permet de faire toutes sortes d'opérations comme avec un four électrique ordinaire permet également de fabriquer de l'acier; des tuyères de soufflage *x* permettent d'opérer comme avec un bessemer ordinaire.

A l'usine de la Praz, on a fait, le 10 septembre 1902, devant les membres du Congrès de la Houille blanche une coulée d'acier électrique obtenu par un mélange de fonte et de riblons: l'appareil, qui avait une puissance de 400 chevaux, a opéré la réduction en sept à huit heures, et a donné en une seule coulée 2.200 kilogrammes d'acier de première qualité.

Haut-fourneau électrique Keller pour la réduction des minerais de fer. — L'appareil imaginé par M. Keller pour la réduction des minerais de fer répond aux deux conditions essentielles suivantes proposées par lui, à savoir[2]: l'utilisation d'une grande puissance pour le traitement d'une masse importante et la continuité du fonctionnement. Pour arriver à ce résultat, M. Keller a employé un four électrique alimenté par plusieurs foyers, circonscrivant la masse des matières à traiter. Le mode de distribution électrique adopté permet d'éviter l'emploi de la sole du four comme électrode, ce qui permet par conséquent d'utiliser des matériaux acides, neutres,

1. *L'Électro-sidérurgie*, par Borchers et G. Garnier. Ch. Dunod, éditeur, à Paris.
2. Ch. Keller, *Contribution à l'étude du rôle du four électrique dans la métallurgie* (Compagnie électro-thermique Keller, Leleux et Cie, 3, rue Vignon, Paris).

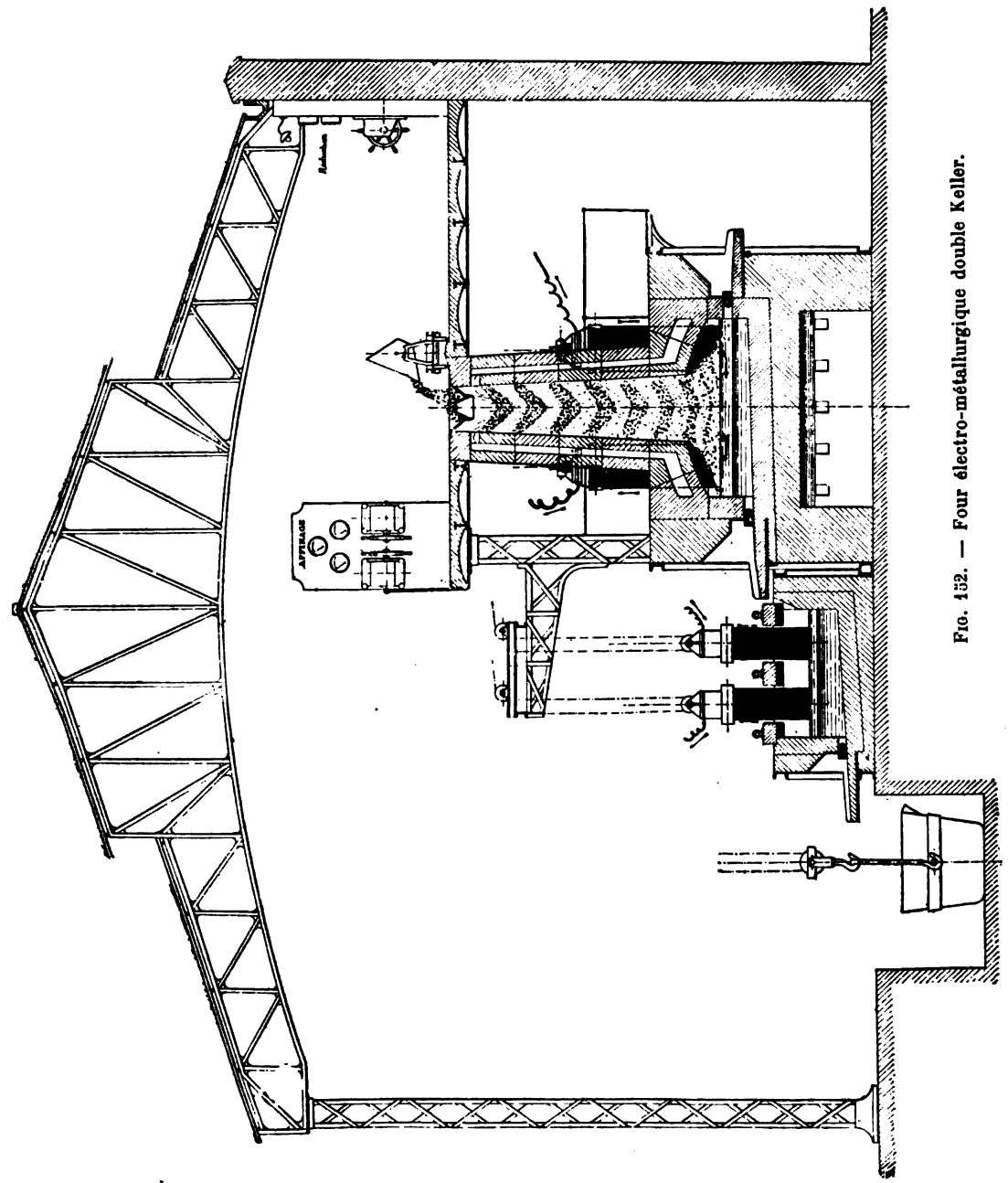


FIG. 152. — Four électro-métallurgique double Keller.

ou basiques pour la construire; le courant électrique arrive et sort de l'appareil par deux électrodes verticales pouvant être réglées séparément.

Afin de réaliser la continuité du fonctionnement, on a placé plusieurs électrodes en parallèle de façon à ce que l'une quelconque d'entre elles puisse être remplacée en pleine marche sans arrêt ni variation de la source d'énergie électrique. Le haut-fourneau électrique créé sur ces principes par M. Keller comprend donc au moins deux groupes de deux électrodes, les deux électrodes d'un même groupe étant mises en parallèle et les deux groupes disposés en série.

Les quatre électrodes sont placées dans une même capacité à parois réfractaires, et un mécanisme de réglage affecté à chaque électrode permet de l'élever et de l'abaisser selon les nécessités, sans mettre en mouvement les trois autres. Des ampèremètres et voltmètres permettent de régler l'intensité et la tension du courant, c'est-à-dire la puissance électrique mise en jeu. Au-dessus de la chambre proprement dite de fusion se trouve une colonne en maçonnerie destinée à recevoir le mélange de minerai, de charbon et de fondant, qui sont introduits dans l'appareil par la partie supérieure.

Lorsqu'on veut mettre en marche le four, on introduit ce mélange par le gueulard ; les quatre foyers sont alors réglés séparément, comme il a été dit, quelques minutes après l'allumage. Le métal commence à se réduire et la fusion commence ; au bout d'un certain temps, le minerai et l'oxyde de carbone contenus dans la partie supérieure du four sont suffisamment chauds pour pouvoir réagir l'un sur l'autre : la réduction s'opère alors complètement et les gaz qui se dégagent sont aspirés dans une chambre pour y être brûlés. On peut utiliser la chaleur de combustion ainsi produite au séchage des matières premières.

Après quelques heures de marche, on peut effectuer la coulée du métal brut soit dans une poche pour la coulée de pièces moulées, soit dans un mélangeur si la fonte doit être ensuite transformée en acier. Les laitiers sont évacués du haut-

fourneau par un orifice disposé à cet effet. Les électrodes sont alors remises à leur position initiale, et l'on effectue un nouveau chargement, et ainsi de suite. Lorsque le four d'affinage est complètement rempli de métal, on dirige les coulées suivantes dans un second four pendant que l'on poursuit l'affinage du métal contenu dans le premier.

Four électrique d'affinage. — Le four électrique d'affinage employé par M. Keller ne diffère pas au point de vue théorique du précédent ; mais il est placé suffisamment bas

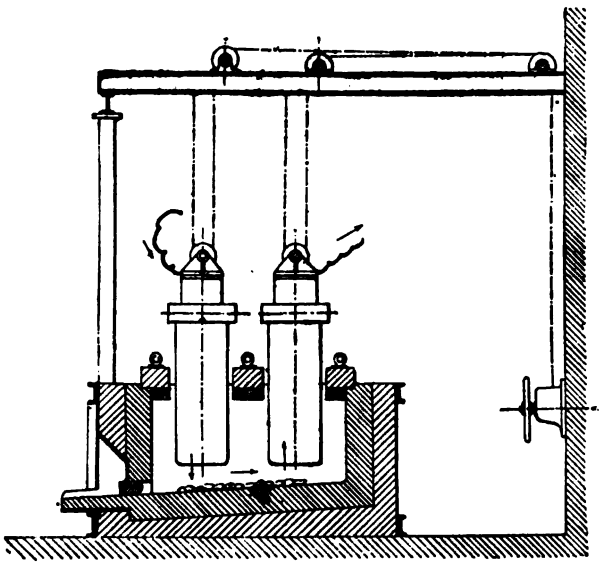


Fig. 153. — Four électrique d'affinage.

pour que la nappe liquide soit accessible lorsqu'on prélève des échantillons; en outre, il ne contient que le métal fondu et les matières servant à l'affiner (*fig.* 153). Le voltage y est plus élevé que dans le four de réduction : dans ce dernier il ne dépasse pas 25 à 30 volts par foyer, tandis que dans le four d'affinage on doit avoir une tension comprise entre 50 et 75 volts par foyer.

Il faut en effet, comme nous l'avons dit précédemment au sujet de la fabrication électrique des mattes de cuivre, que les électrodes puissent ne pas être en contact avec les laitiers, ceux-

ci entraînant leur usure rapide et retardant l'affinage de la couche de métal située au-dessous du laitier à cause du carbone qu'elles renferment.

On peut faire varier l'écartement et la hauteur des électrodes au-dessus du mélange liquide, selon les besoins de l'opération. La partie supérieure du four d'affinage est recouverte de voûtes de reverbération et des ouvertures sont ménagées pour l'introduction des matières à ajouter au métal et pour la prise des échantillons.

Pour régler la température, il suffit de manœuvrer à la main les deux électrodes du four ; on peut abaisser et élever cette température à un haut degré, jusqu'à volatiliser le fer. Les avantages principaux qui donnent aux fours électriques d'affinage la supériorité sur les fours employés couramment dans la métallurgie, résident dans la nature même du chauffage qui est complètement neutre et effectué au sein même de la masse fondue. Pour oxyder le métal, il est préférable d'utiliser les oxydes métalliques et particulièrement l'oxyde de fer ; en effet, le soufflage détermine une usure des électrodes et oxyde trop fortement le fer contenu dans la masse liquide : les particules d'oxyde qui se forment dans ces conditions altèrent rapidement la qualité de l'acier produit.

Fabrication électrique de l'acier au moyen de fonte produite par un cubilot ordinaire. — Les procédés imaginés par M. Keller peuvent être employés avantageusement lorsqu'il s'agit de transformer électriquement en acier la fonte produite par un cubilot ordinaire : il suffit, en effet, de munir le cubilot en question d'un avant-bassin dans lequel s'écoule la fonte produite par les procédés métallugiques habituels, et de disposer un système d'électrodes mobiles en communication avec une source d'énergie électrique (*fig.* 155). La fonte liquide est mise en circuit par la simple descente des électrodes ; les matières destinées à l'épuration et à l'affinage sont introduites dans l'avant-bassin, et le fonctionnement de l'appareil s'effectue comme précédemment.

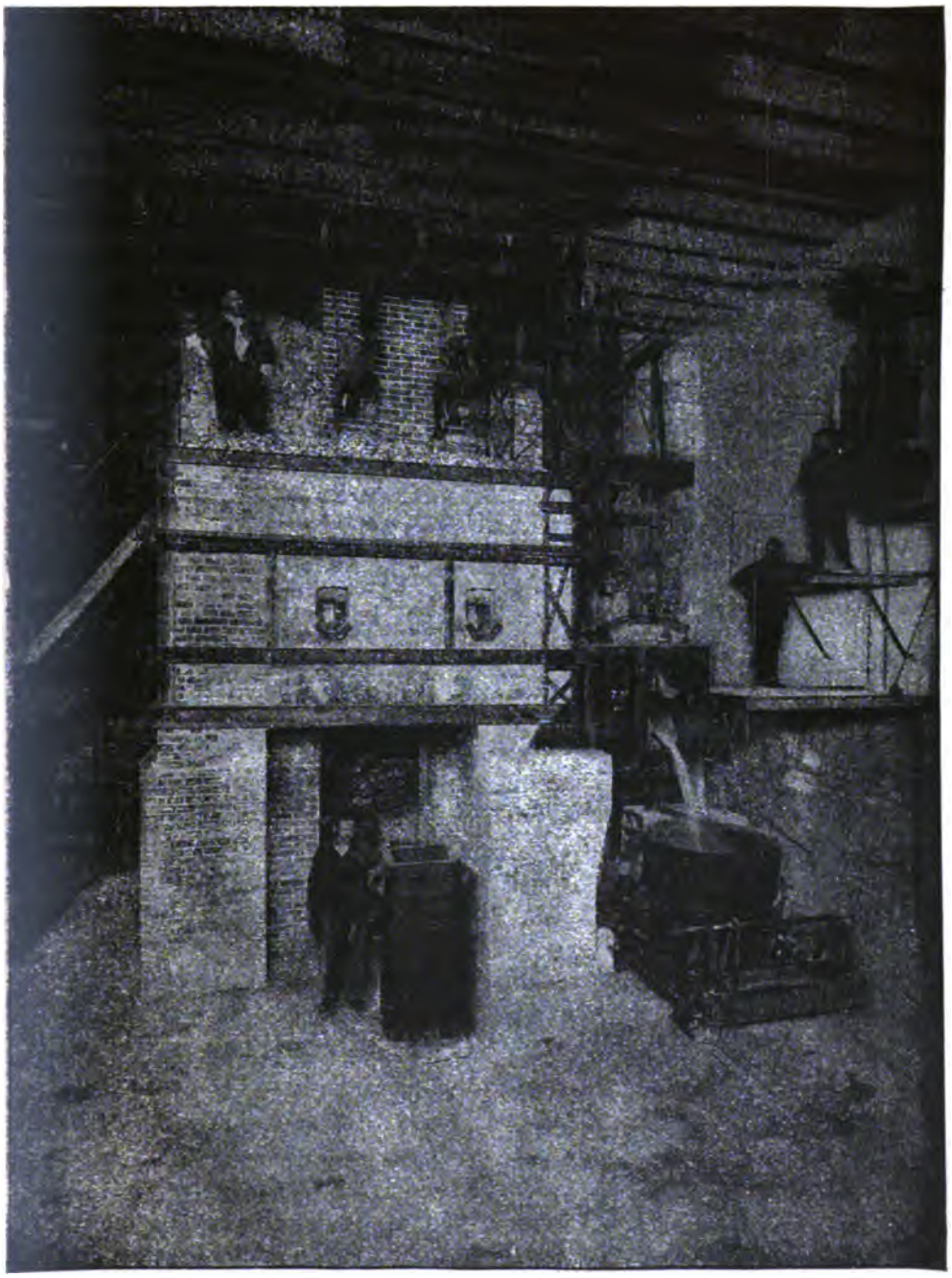


Fig. 154. — Haut-fourneau électrique Keller (usine de Livet).

On peut ainsi transformer la fonte brute en acier de qualité supérieure sans que cela nuise au fonctionnement continu du cubilot. Les frais occasionnés par cette transformation sont suffisamment bas pour qu'une fonderie montée uniquement

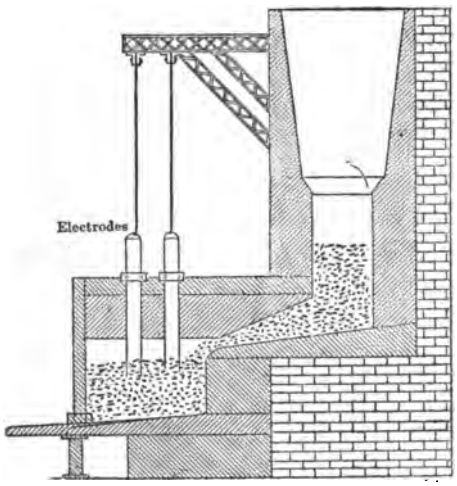


Fig. 155. — Four électrique permettant de transformer en acier la fonte brute produite par un cubilot ordinaire.

pour fabriquer de la fonte puisse aussi entreprendre les moulages d'acier et élargir son champ d'action industrielle et commerciale sans transformer beaucoup son installation[1].

Description d'une aciérie électrique, d'après le procédé Keller. — On peut appliquer en grand les procédés imaginés par M. Keller et disposer les fours de réduction ou de fusion des riblons en batterie de front. On peut placer devant chaque four d'élaboration deux autres fours d'affinage, comme il a été dit précédemment, ou bien employer un dispositif beaucoup plus pratique.

Ce dispositif conviendra à l'installation d'une usine d'une importance suffisante, et dans ce cas les coulées de tous les fours d'élaboration seront réunies dans une poche montée sur un truck roulant pouvant se déplacer le long de la batterie (*fig.* 156).

1. Voir la note additionnelle de la page 399.

Le métal ainsi réuni forme une masse assez considérable et peut être terminé directement dans la poche transportée sous un système de deux électrodes ou être transvasé dans un four

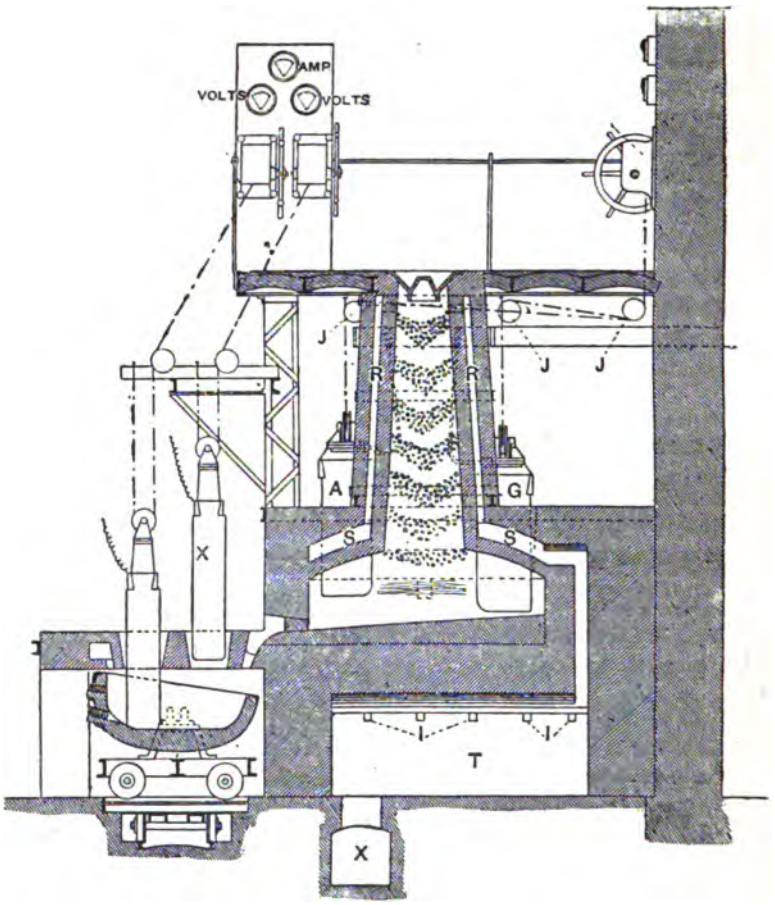


Fig. 156. — Haut-fourneau électrique Keller avec four d'affinage monté sur truck mobile.

d'affinage fixe dont les dimensions ont été calculées en vue de l'affinage de la réunion des coulées. Avec deux poches semblables desservant la batterie à tour de rôle on peut facilement, en admettant que les coulées aient lieu toutes les trois heures, terminer convenablement le métal puisqu'on dispose de six

heures, et remettre en état la sole et les parois du four si cela est nécessaire.

L'usine électro-métallurgique ainsi conçue se composerait, d'après M. Keller, d'une longue salle pour l'élaboration du métal, et à l'extrémité de cette salle se trouverait l'aciérie proprement dite adjacente soit aux fosses de coulée des lingots, soit aux halls de moulage. A titre d'exemple, M. Keller indique « qu'une usine hydro-électrique disposant sur l'arbre des turbines de 10.000 chevaux disponibles pour la fabrication de la fonte, pourrait produire par jour de vingt-quatre heures 100 tonnes de fonte par réduction d'un minerai de fer à 55 0/0 de fer.

Il serait de même préférable qu'une telle usine disposât de groupes électrogènes avec alternateur monophasé ayant chacun une puissance de 2.000 chevaux environ ; la même puissance employée à la fabrication de l'acier par fusion de riblons donnerait lieu suivant la qualité recherchée à 75 ou 100 tonnes d'acier par vingt-quatre heures.

Usine électro-métallurgique de Livet. — L'usine électro-métallurgique de Livet où la Compagnie électro-thermique Keller, Leleux et Cie, a monté des appareils pour la fabrication des aciers électriques, dispose d'une chute d'eau de 60 mètres de hauteur et de 25 mètres cubes de débit moyen par seconde ; le canal d'amenée est tout entier en tunnel sur une longueur de plus de 2 kilomètres. La puissance électrique des groupes électrogènes est de 1.200 chevaux, développée par des alternateurs monophasés du système Thury, pouvant fournir chacun une intensité de courant de 30.000 ampères. Les alternateurs sont actionnés par des turbines Neyret-Brenier.

La figure 154 représente un haut fourneau électrique construit par la Société Keller, Leleux et Cie, pouvant produire environ 8.000 kilogrammes d'acier en vingt-quatre heures par réduction du minerai ; son four d'affinage est placé à la partie inférieure. Ce même appareil peut produire 25.000 kilogrammes d'acier en vingt-quatre heures si, au lieu de réduire le minerai, on opère la fusion des déchets de fer et d'acier. Le

prix d'une tonne d'acier fabriqué à l'aide de ce procédé est très admissible et peut avantageusement soutenir la concurrence de l'acier obtenu par les procédés habituels, sans tenir compte de l'avantage que présente l'emploi de l'énergie électrique au point de vue de la souplesse du fonctionnement du four et des qualités supérieures des aciers que l'on obtient.

Four Gin à canal résistant pour la fabrication électrique de l'acier. — D'après M. Gin, presque tous les appareils qui ont été imaginés jusqu'à ce jour pour produire dans la fonte en fusion des réactions électrothermiques permettent d'utiliser très difficilement l'énergie électrique d'une façon convenable, étant donnée la faible résistivité du bain; on se contente alors de produire l'effet Joule dans une nappe de laitier flottant à la surface du bain métallique en utilisant la résistivité notablement plus élevée de ce laitier.

L'emploi d'électrodes en carbone est en outre un obstacle à la décarburation de la fonte, car la réduction des constituants du laitier s'effectue bien plus par le carbone des électrodes qu'aux dépens du carbone combiné ou dissout dans le bain métallique. Les fours électriques dans lesquels le courant traversant le bain est engendré uniquement par induction et sans le concours d'aucune électrode possèdent également l'inconvénient de produire une dispersion magnétique considérable et de dépenser ainsi en pure perte une plus ou moins grande partie de l'énergie électrique.

Pour éviter tous ces inconvénients, M. Gustave Gin, à qui l'on doit le premier four électrique pour la fabrication de l'acier (Brevet français n° 263.783, 6 février 1897), a imaginé de construire un type de four constitué par un canal de grande longueur et de faible section que l'on remplit de fonte et dont les extrémités sont en communication respective avec deux blocs d'acier refroidis intérieurement par une circulation d'eau à basse température.

Le courant électrique qui parcourt ce canal a une intensité suffisante pour dégager la quantité de chaleur nécessaire pour

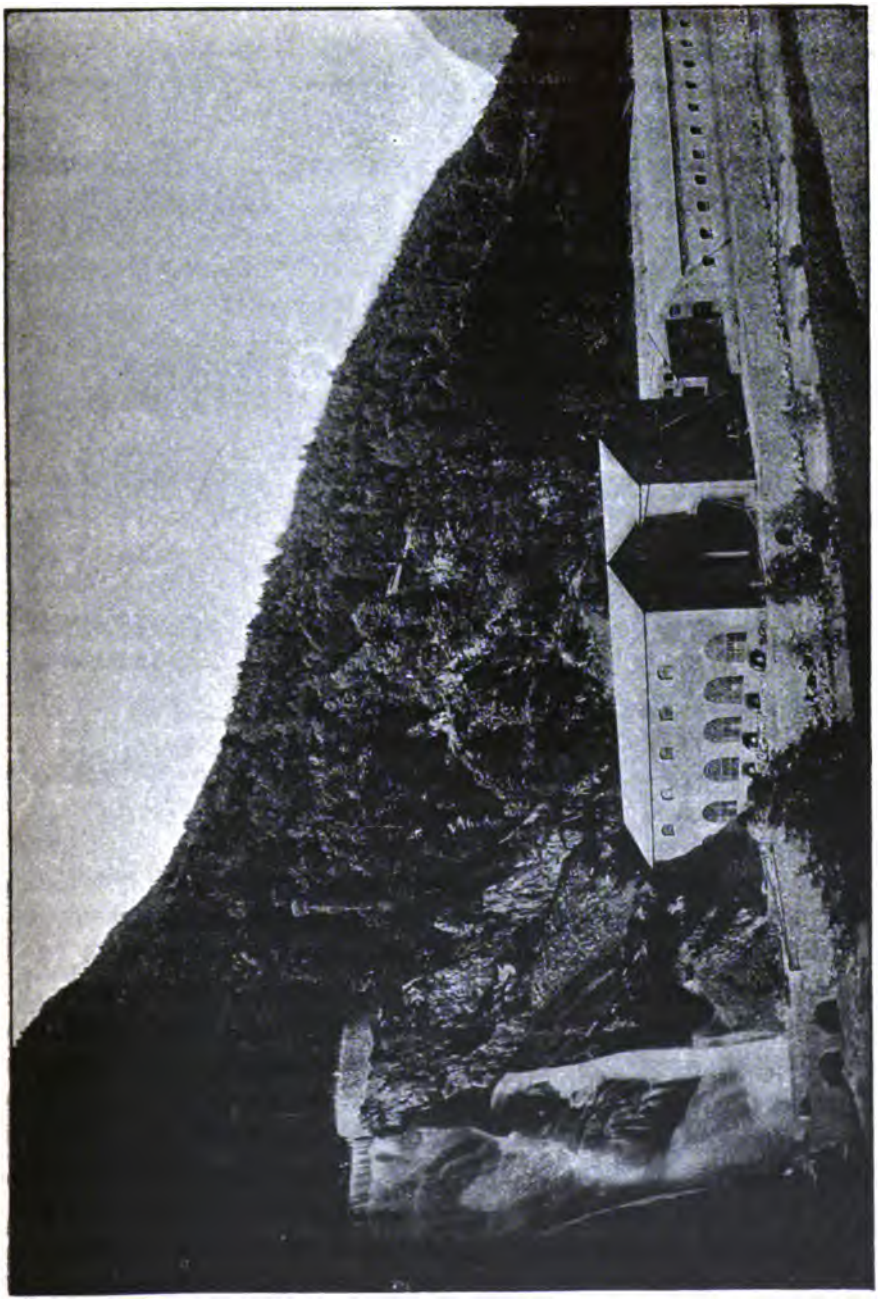


FIG. 157. — Usine électro-métallurgique de Livet (Isère) appartenant à la Compagnie électro-thermique Keller, Leleux et Cie.

entretenir le bain métallique à l'état de fusion et le porter à la température la plus favorable à la production des réactions épuratrices. D'un autre côté, les blocs formant les extrémités du circuit ont une section considérable s'opposant à ce que le passage du courant y développe une température par trop élevée; la circulation d'eau froide est du reste établie dans le but d'abaisser le plus possible leur température.

Le four électrique de M. Gin se compose en principe (*fig.* 158) d'un canal replié plusieurs fois sur lui-même, de manière à réaliser *une sorte de lampe à incandescence dont le filament serait constitué par un ruisseau de fonte en fusion.* L'appareil qui

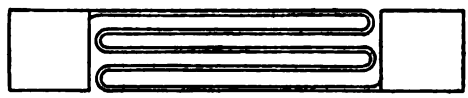


Fig. 158. — Schéma du four Gin.

sert pratiquement est constitué (*fig.* 159, 160, 161) par un chariot mobile sur rails, portant une sole en matériaux réfractaires dans laquelle on a ménagé le creuset-canal A à section rectangulaire et à parcours sinueux dont les deux extrémités aboutissent aux prises de courant B. Chaque bloc de prise de courant est muni d'une queue verticale qui traverse le four et qui sert à établir en G les connexions avec les conducteurs qui amènent le courant. Le système réfrigérant se compose (*fig.* 162) d'une circulation d'eau intérieure pénétrant dans la cavité tubulaire D au moyen du tube E relié à un réservoir par un tube de caoutchouc et qui s'échappe de cette cavité par l'orifice F muni également d'un tube de décharge communiquant avec un caniveau-égout.

Lorsqu'on veut mettre en marche l'appareil, on fait pénétrer le chariot-creuset dans un four en forme de voûte, de manière à réduire au minimum les pertes de chaleur par rayonnement; une fois le four électrique en place, on met les prises de courant en communication avec la source d'énergie électrique et l'on verse de la fonte liquide par les entonnoirs H.

La *méthode par dilution* consiste à ajouter à la fonte une pro-

portion calculée de riblons qui entrent en dissolution dans le bain métallique; le carbone contenu dans la fonte se répartit rapidement dans la masse liquide et l'élaboration de l'acier ne dure pour ainsi dire que le temps nécessaire à la fusion du métal ajouté.

La *méthode d'oxydation*, consistant à additionner de minerai la fonte en fusion, est également très pratique : l'oxygène de l'oxyde de fer brûle en effet le silicium, le manganèse et le carbone et celui-ci disparaît très vite de la réaction, la température pouvant être élevée à volonté : la dissociation de la fonte en carbone et en fer s'effectue ainsi très facilement. Lorsque la fonte ou le mélange de fonte et de riblons est en fusion, on ajoute le minerai à la pelle; l'ébullition qui est, assez vive au début, se calme peu à peu; lorsque la décarburation ne se fait plus sentir que par de petites flammes bleues s'échappant régulièrement à la surface, on ajoute une nouvelle charge de minerai. Les mêmes phénomènes se reproduisent, bien que très atténués, et lorsqu'on juge que la décarburation est suffisante, on procède à des prises d'essai et, si on le désire, aux additions finales de spiegel ou de ferro-manganèse.

On peut, avant ou après la décarburation, faire intervenir des réactifs basiques destinés à éliminer le soufre et le phosphore. Pour enlever les scories, on se sert d'une raclette en fer que l'ouvrier manie en se plaçant devant l'entrée du four. La coulée de l'acier s'effectue par les orifices K, placés à l'extrémité du four opposée aux prises de courant.

On peut également employer un procédé mixte, comportant l'emploi des riblons et l'oxydation par le minerai. On opère alors de la manière suivante : on traite la fonte par du minerai et de la chaux, de manière à oxyder les impuretés et à produire une scorie basique favorisant la disparition du phosphore; quand l'épuration est suffisante, on ajoute des ferrailles dans le bain fondu, on décrasse ensuite et l'on ajoute finalement du ferro-manganèse qui réduit l'oxyde dissous dans le métal; ce procédé mixte est avantageux lorsque les usines peuvent rece-

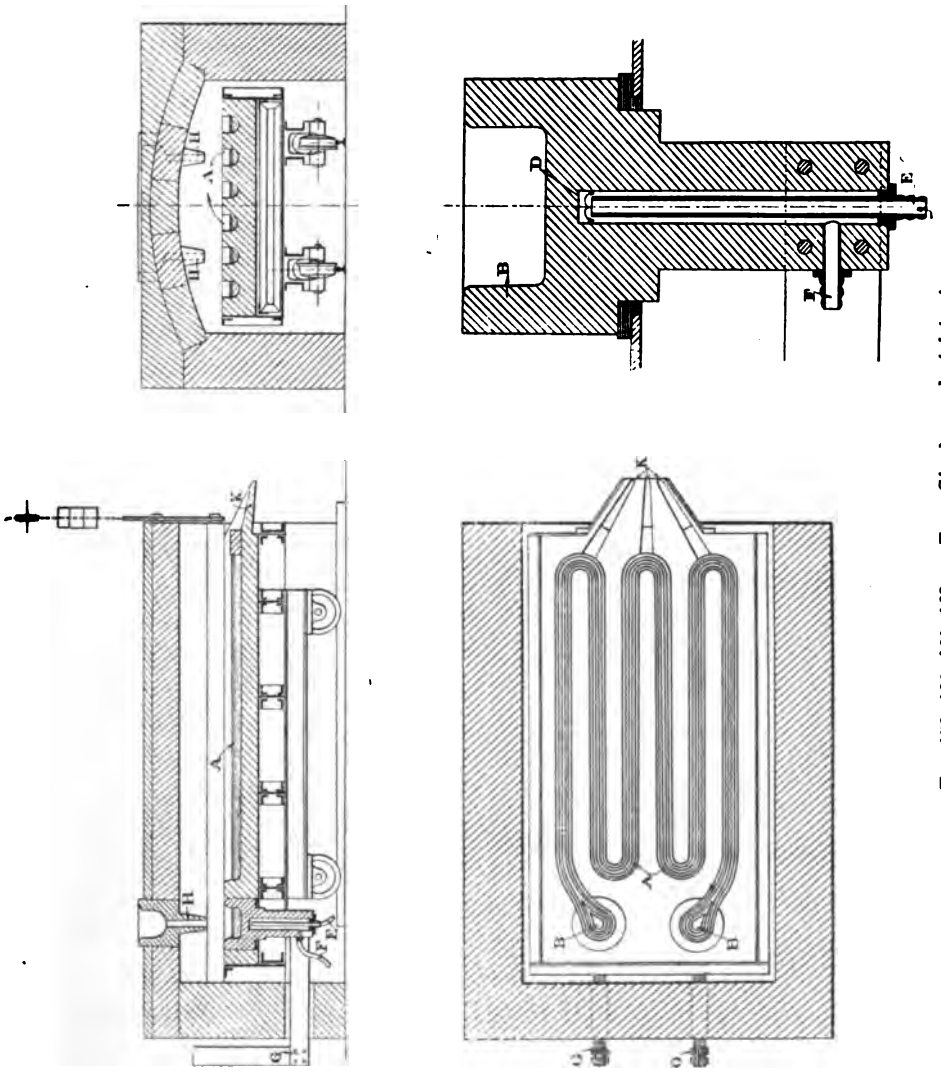


FIG. 159, 160, 161, 162. — Four Gin à canal résistant.

voir à bon compte les riblons, chutes de rails ou autres ferrailles convenant à la confection de ces mélanges.

Aciers spéciaux. — Le four électrique Gin permet aussi aisément de fabriquer des aciers spéciaux par incorporation directe des éléments additionnels, tels que le manganèse, le nickel, le tungstène, le vanadium, le molybdène, etc. Pour obtenir des aciers à haute teneur de manganèse ne contenant qu'une très faible quantité de carbone, on ajoute au bain une proportion convenable de silico-manganèse que M. Gin a préparé le premier par la réduction de la *rhodonite* ou silicate de manganèse, SiO^3Mn, et en oxydant le silicium au moyen du bioxyde de manganèse, suivant la réaction chimique suivante :

$$\underset{\text{Bain métallique}}{\underline{(m\,Fe + 2n\,SiMn^2)}} + 3n\,MnO^2 = \underset{\text{Acier-manganèse}}{\underline{(m\,Fe + 5n\,Mn)}} + \underset{\text{Scorie}}{\underline{2n\,Si\,O^3\,Mn}}.$$

Mais, dans ce cas, il ne faut pas pousser trop loin la température du bain, car le manganèse disparaîtrait par vaporisation.

Matériaux du four électrique Gin. — Les matériaux du four électrique à canal doivent être constitués par des substances suffisamment réfractaires afin de pouvoir supporter les températures les plus élevées du bain métallique[1]. La chaux et la magnésie seraient évidemment les substances qui conviendraient le mieux; mais, par l'action de la silice résultant de l'oxydation du silicium contenu dans le bain, ces matières peuvent s'unir à elle et former des scories. M. Gin fait remarquer qu'il est vrai que la *chaux* et la *dolomie* jouent un rôle important comme agents de déphosphoration et de désulfuration, mais il vaut mieux employer les additions calcaires en couverte après mélange avec les réactifs d'oxydation. Les revêtements siliceux sont trop fusibles pour qu'on puisse les utiliser; les substances qui conviennent le mieux sont la

1. *L'Électricien* (20 février 1904).

bauxite riche et surtout le *chromite de fer* aggloméré artificiellement.

Prix de revient de l'acier fabriqué au four à canal par le procédé Gin. — Pour établir le prix de revient d'une tonne d'acier fabriqué à l'aide de son four électrique à canal, M. Gin a envisagé les deux procédés de fabrication qu'il a employés, c'est-à-dire le procédé par oxydation et le procédé mixte.

Dans le procédé par oxydation, on considère une fonte contenant 3,60 0/0 de carbone, 1,68 0/0 de silicium, 1,10 0/0 de manganèse, 0,62 0/0 de phosphore. La composition d'une tonne de fonte peut se représenter de la manière suivante, en molécules-kilogramme :

$$16{,}6Fe + 3C + 0{,}6Si + 0{,}2Mn + 0{,}2P,$$

et l'ensemble des réactions peut se résumer par la formule:

$$\frac{x\,(16{,}6Fe + 3C + 0{,}6Si + 0{,}2Mn + 0{,}2P)}{\text{(Fonte)}} + \frac{y\,Fe^2O^3}{\text{(Minerai)}} + \frac{zCO}{\text{(Chaux)}}$$
$$= \frac{17{,}7Fe + 0{,}8C + 0{,}1Si}{\text{(Une tonne d'acier)}} + \frac{(3x - 0{,}8)\,CO}{\text{(Oxyde de carbone dégagé)}}$$
$$+ \frac{x\,(0{,}5SiO^2 + 0{,}2MnO + 0{,}6CaO + 0{,}6FeO) + 0{,}1x\,(P^2O^5\,4CaO)}{\text{(Scorie)}}.$$

On peut en déduire que la production d'une tonne d'acier exige alors 919 kilogrammes de fonte, 218 kilogrammes d'oxyde de fer et 56 kilogrammes de chaux. Pratiquement, on admet les chiffres suivants pour la production d'une tonne d'acier par la méthode d'oxydation :

Consommation de fonte	924	kilogrammes
Minerai de fer à 75 0/0 de Fe^2O^3....	320	—
Chaux.....	56	—

Un calcul détaillé relatif à l'établissement du prix de revient de l'acier fin met celui-ci à 80 *francs la tonne*.

En reprenant les données de la précédente application et en

les modifiant de manière à établir le prix de revient du procédé mixte, M. Gin en déduit les proportions suivantes de matières se rapportant à la production d'une tonne d'acier :

	(Proportion pratique)	
Fonte	670	kilogrammes
Fe^2O^3	210	—
Chaux	45	—
Riblons	285	—

La tonne d'acier revient dans ce cas à un peu plus de 80 francs. Mais ces calculs ont été établis sur des prix de base suffisamment élevés et en admettant que l'énergie électrique soit en location. Il est très possible de concevoir une Société disposant de minerais à 13 francs la tonne et possédant une puissance hydraulique. Dans ce cas, le prix de revient de la tonne d'acier reviendrait à un chiffre s'approchant de 75 *francs*.

Four Gin à canaux et à cuvettes. — Le four précédent, qui utilise l'effet Joule dans un canal de grande longueur, présente certains inconvénients : tout d'abord la section très faible du canal de chauffage ne permet pas d'introduire en masse le minerai et les matières additionnelles ; ensuite, les parois des canaux étant graduellement attaquées par les scories la section du bain augmente sans cesse, ce qui entraîne une modification de régime du four ; enfin les basses tensions employées, comportant l'utilisation de courants très intenses, produisent des effets d'induction considérables qui limitent la puissance des fours.

Pour éviter ces inconvénients, M. Gin a imaginé plusieurs perfectionnements[1] dont le principal consiste à effectuer le chauffage électrothermique et les opérations de réduction ou d'affinage dans des capacités différentes ; le raffinage ou la réduction sont effectués dans des *cuvettes* qui communiquent entre elles et avec les prises de courant par les canaux de chauffage proprement dits.

1. *Fabrication électrique de l'acier par le procédé Gin* (*Bulletin technologique*, décembre 1904).

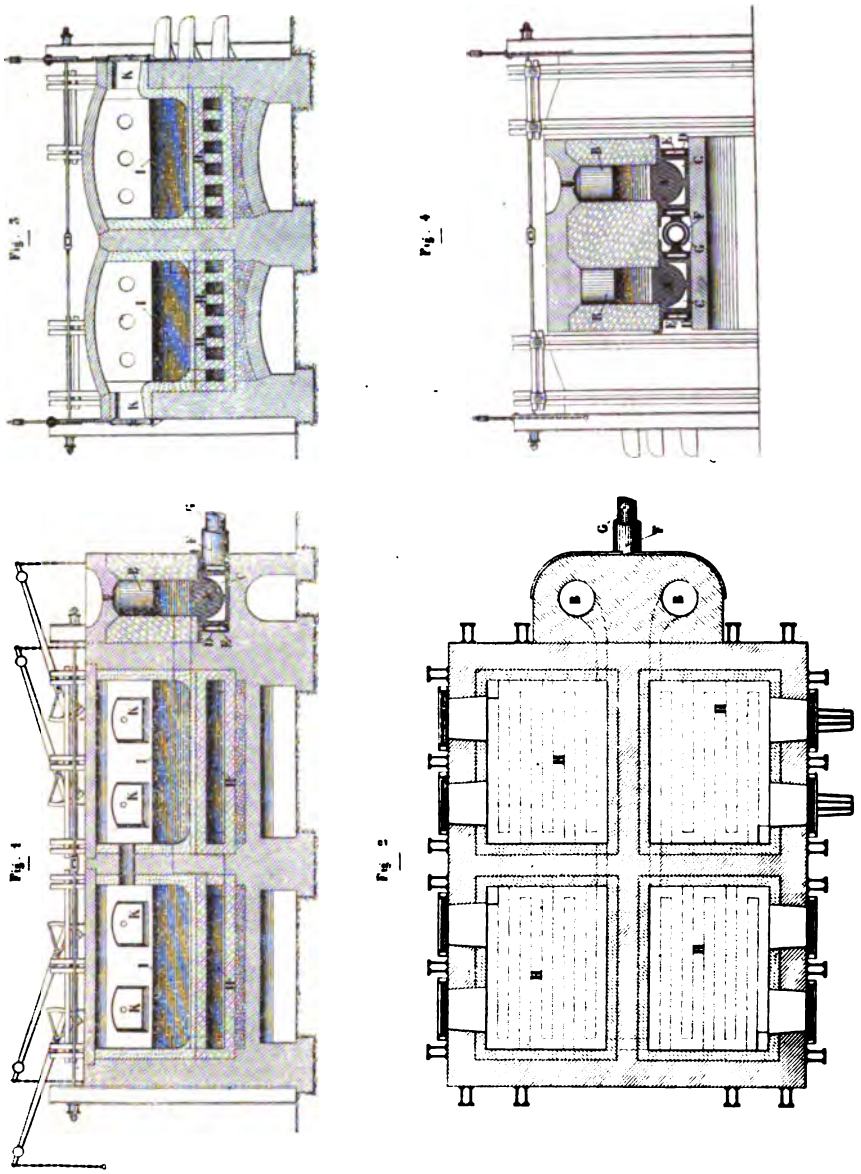


FIG. 163, 164, 165, 166. — Four Gin à canaux et à cuvettes.

Lorsqu'on a obtenu le métal ou l'alliage de composition donnée, on effectue la coulée du métal liquide, et celui-ci, remplissant les différentes parties du four, se met en mouvement vers l'orifice de coulée : le volume de liquide disparu de la dernière cuvette est remplacé par un volume égal du métal chauffé dans le canal y aboutissant; d'un autre côté, une certaine quantité du métal de l'avant-dernière cuvette vient remplir le canal qui y fait suite et se trouve elle-même remplacée par le métal chaud venant du canal de chauffage antérieur, et ainsi de suite jusqu'à la prise de courant où l'on introduit une quantité de fonte liquide équivalente à celle du métal disparu. On peut ainsi réaliser un fonctionnement continu du four.

Les figures 163 à 166 représentent un four Gin à cuvettes et à canaux calculé pour une puissance de 7.200 kilowatts (60.000 ampères $\times$ 120 volts), pouvant produire, par affinage de fonte liquide, 350 tonnes d'acier en vingt-quatre heures.

Chaque prise de courant se compose d'un bloc d'acier doux A constituant le fond et maintenant les parois des cuvettes B ; il est creusé d'une cavité périphérique C dans laquelle circule de l'eau froide ; cette disposition est très intéressante au point de vue de la conservation de la prise de courant : en effet, la fuite calorifique qui se produit du bain chauffé par le passage du courant vers le bloc d'acier refroidi par la circulation d'eau contribue au refroidissement du métal liquide et à l'échauffement du métal solide ; sans cette disposition, la zone de transition entre les phases liquide et solide de la prise de courant pourrait se déplacer plus ou moins, et il pourrait par suite arriver que le métal liquide se solidifie sur une certaine épaisseur, ou inversement que la prise de courant fonde jusqu'à une certaine profondeur; avec le dispositif adopté, on limite nettement la zone intermédiaire et l'on évite ainsi les invonvénients précités qui produiraient des effets nuisibles.

Afin d'atténuer les effets de self-induction, les prises de contact D sont en communication directe avec les conducteurs F et G disposés concentriquement et reliant le four élec-

trique aux pôles de la source d'énergie électrique; de plus, pour obtenir un contact électrique parfait entre les prises de courant et les manchons de bronze D, elles sont frettées à chaud et refroidies par une circulation d'eau E qui supprime toute dilatation et tout desserrage des pièces en contact.

Pour diminuer le plus possible les pertes calorifiques et pour simplifier en même temps la construction, M. Gin condense l'ensemble des cuvettes et des canaux dans un espace très restreint; les canaux sont logés dans les parois mêmes des cuvettes, mais on peut également les replier dans l'épaisseur du fond des cuvettes I, comme le représente la figure 163. On peut varier ces dispositions et les combiner, de même qu'on peut disposer les cuvettes au même niveau ou en cascade, pourvu qu'on arrive à obtenir un écoulement permanent et une alimentation de fonte brute également continue.

Chaque cuvette est munie d'une porte K destinée à l'introduction des matières à transformer et de trous de coulée destinés à l'enlèvement des scories et à l'évacuation du métal.

Avantages du procédé Gin pour la fabrication de l'acier. — Les avantages du procédé Gin (four à cuvettes) consistent, d'après l'inventeur :

1° A séparer les opérations, en effectuant le chauffage du métal à affiner dans des canaux à faible section tandis que les réactions réductrices ou épuratrices aussi bien que la recarburation sont effectuées dans des cuvettes groupées en série avec les canaux de chauffage, lesquels sont logés dans la paroi même des cuvettes de manière à faire participer par transmission directe le métal des cuvettes à l'échauffement, par effet Joule, et à réduire au minimum les pertes par émission extérieure;

2° A faire aboutir les extrémités du canal de chauffage dans des capacités à parois réfractaires dans lesquelles la prise de courant se fait par le fond au moyen de blocs d'acier refroidis par un courant d'eau périphérique, de manière à

localiser la fusion éventuelle du bloc dans la partie centrale en évitant les détériorations locales;

3° A fretter à chaud la base des prises de courant par des enveloppes cylindriques en bronze à haute conductibilité, refroidies par une circulation d'eau, pour assurer le contact électrique, sans le concours de boulons d'adhérence, les enveloppes étant raccordées avec deux conducteurs cylindriques concentriques, pour réduire au minimum la self-induction du circuit.

On peut obtenir avec le four Gin à cuvettes toutes les nuances d'acier avec une précision qui ne peut être égalée dans les fours ordinaires chauffés par la houille. Quant au prix de revient, il est à l'avantage des fours électriques dans toutes les régions où l'énergie hydraulique peut être obtenue à un prix peu élevé.

Application du four électrique à cuvettes au traitement direct des minerais. — Le four à canaux et à cuvettes peut très bien être appliqué au traitement direct des minerais : il suffit, en effet, de projeter à la surface du bain contenu dans les cuvettes un mélange en proportions convenables de minerai et de coke; le minerai est rapidement réduit et fournit un métal plus ou moins carburé qui est ensuite affiné dans un four distinct, en utilisant pour cet affinage une nouvelle quantité de minerai qui vient joindre sa quantité de métal à celui qui a été fourni par les premières additions de minerai mélangé au charbon. Cette application en peut être évidemment rémunératrice que dans certaines régions privilégiées possédant des minerais et des chutes d'eau de grande puissance.

Rendement du four Gin à canaux et à cuvettes. — D'après les calculs de M. Gin, si l'on considère un four électrique de 1.000 kilowatts fonctionnant à 60 volts, utilisant la méthode d'oxydation par le minerai et comportant quatre cuvettes et quatre canaux de chauffage respectivement semblables, les

dimensions des différentes parties de l'appareil doivent être les suivantes :

Côté de la section carrée du canal.....	$0^m,16$
Longueur de chaque canal.....	$13^m,10$
Largeur de chaque cuvette.....	$1^m,72$
Longueur — —	$2^m,00$

En supposant le rendement électrique égal à 78 0/0, on adopterait un canal six fois replié avec une section rectangulaire de 12 centimètres de largeur sur $21^m,5$ de hauteur. Le poids de métal contenu dans chaque partie de canal serait de 2.350 kilogrammes, et chaque cuvette en contiendrait 6.800 kilogrammes sur une profondeur de $0^m,28$. Le poids total du métal contenu dans le four serait donc de 37.000 kilogrammes. Un four de 10.000 chevaux électriques, c'est-à-dire de 7.360 kilowats fonctionnant à 120 volts, avec un rendement de 90 0/0, serait capable de produire environ 20.000 kilogrammes d'acier par heure, soit plus de 3.300 tonnes par semaine, c'est-à-dire de réaliser une production qui n'a pas encore été atteinte dans aucune usine du monde.

Four électrique Harmet pour la fabrication du fer et de l'acier. — M. Harmet a imaginé un procédé de fabrication du fer et de l'acier [1], dont la figure 167 donne une idée ; l'ensemble des fours comprend trois parties tout à fait distinctes quant à leur rôle et correspondant chacune à une phase du traitement : un appareil A, destiné à la fusion des minerais ; un second appareil B, pour la réduction ; un troisième appareil C, pour la mise au point du métal : c'est le régulateur ou four Martin électrique.

La première partie dans laquelle s'opère la *fusion des oxydes* se compose d'une cuve 1 à section circulaire dont l'axe est vertical, et dont les parois intérieures vont en s'évasant de haut en bas, afin de faciliter la descente des matières et d'éviter les

1. *L'Électrochimie. — Étude sur l'électro-métallurgie du fer*, par Harmet, ingénieur (juillet 1902).

engorgements. Des orifices 2 permettent d'introduire un outil destiné au travail du minerai, si cela est nécessaire : en cours d'opérations, ils sont fermés par des briques réfractaires. A la partie inférieure de la cuve 1 se trouve le laboratoire de fusion 3. Il possède une section circulaire et est très évasé de manière que les oxydes qui remplissent à peu près la cuve 1 ne puissent pas remplir complètement le laboratoire, mais laissent en 4 une partie annulaire pour la circulation des gaz.

Les minerais s'appuient sur la sole et ne pénètrent jamais dans l'espace annulaire 4 où brûlent les gaz qui, de là, se répandent dans toute la masse des oxydes et les chauffent pour s'échapper finalement de l'appareil par le gueulard 5 ; ils sont complètement brûlés à leur sortie du four et n'ont par suite aucune valeur.

L'inclinaison de la sole du four 3 a pour but de faciliter l'écoulement des oxydes fondus vers le réducteur sans qu'ils aient tendance à sortir par les trous d'arrivée des charbons 6 en communication avec une source d'énergie électrique. La fusion des oxydes s'opère dans le laboratoire par les gaz qui sortent du réducteur 7; ceux-ci sont essentiellement composés d'oxyde de carbone dégageant par leur combustion une quantité de chaleur suffisante pour fondre le minerai ; à leur sortie du réducteur par le couloir 8, ils reçoivent du reste un jet d'air à forte pression arrivant par la tuyère 9, qui forme par suite chalumeau et pousse les gaz incandescents dans le four 3; ces gaz suffisent généralement pour l'échauffement et la fusion des oxydes ; mais il est toutefois nécessaire d'avoir à sa disposition une autre source de chaleur produite par le courant électrique pour parer à un manque de calories provenant des gaz seuls et pour régulariser la fusion sur la sole du four 3.

L'énergie électrique nécessaire arrive dans le four par deux ou plusieurs charbons 6, pénétrant dans l'appareil au-dessus de la sole ; mais, suivant le procédé de M. Harmet, on peut utiliser des charbons placés verticalement ou de toute autre façon; ils doivent être disposés de telle façon que l'on puisse chauffer le four dans les différentes régions où le besoin s'en fait sentir.

Le *four à réduction* se compose d'une tour 10 à section circulaire, dont l'axe et les parois sont verticaux et dans laquelle on charge du coke par la partie supérieure ; on peut remplacer le coke par du bois et de l'anthracite. Tout en haut se trouve un appareil 11 disposé de façon à empêcher la sortie des gaz pendant le chargement ; en bas de la tour se trouve le *réducteur* 7 dont nous avons déjà parlé ; ce réducteur pos-

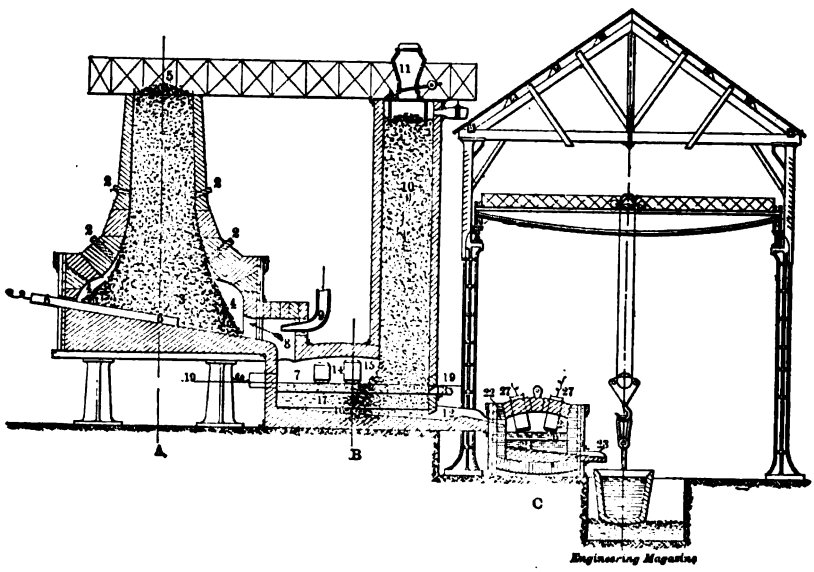


Fig. 167. — Four Harmet.

sède une section circulaire, et sa sole est inclinée dans le sens de l'écoulement des matières ; une ou plusieurs ouvertures sont ménagées dans ses parois pour l'introduction de charbons conducteurs, dans le cas où l'on jugerait convenable de faire arriver le courant par la voûte. Les parois latérales du creuset peuvent posséder des orifices ou portes destinés à l'examen et aux réparations de l'intérieur et de petits passages destinés aux électrodes de charbon, lorsqu'on désire faire arriver le courant latéralement. Il existe toujours au moins deux trous de coulée 12 et 13, l'un pour l'écoulement du laitier, l'autre pour l'écoulement du métal brut.

La réduction des oxydes dans le creuset 7, absorbant une plus grande quantité de chaleur que n'en produit la combustion de l'oxyde de carbone, il est utile d'avoir recours au courant électrique pour donner le supplément de calories nécessaires. Ce courant peut être amené par les charbons 14 et 15 traversant la voûte, ou par des charbons horizontaux ou inclinés.

Lorsque le four est en marche depuis quelque temps, le creuset de l'appareil réducteur présente sur la sole une première couche 16 de *métal brut;* au-dessus se trouve une couche 17 d'*oxydes* qui n'ont pas été complètement réduits et qui sont plus ou moins mélangés avec une troisième couche 18 composée principalement de *laitier*. Les oxydes fondus qui viennent du laboratoire 3 tombent sur le mélange de coke et de laitier et s'y réduisent sous l'influence de la température élevée donnée par le courant; les gaz se dégagent par l'orifice 8 pour continuer la fusion du minerai : le métal produit descend sur la sole, tandis que le laitier surnage; l'écoulement de celui-ci peut être à peu près continu, comme dans le haut-fourneau ordinaire et celui du métal s'effectuer lorsqu'on possède une certaine quantité de matière fondue.

La troisième partie C (*fig.* 167 et 168) est destinée à l'*affinage* et reçoit le métal provenant du réducteur C. Elle se compose d'une chambre à section circulaire munie d'une porte de chargement 21, d'un chenal 22 qui reçoit le métal brut venant du réducteur, d'un trou de coulée 23 pour le métal 24, et d'un autre trou de coulée 25 pour le laitier 26. La construction de ce four d'affinage est simple et robuste et réduit les dépenses d'entretien au minimum; la partie inférieure du four est en tôle, et ne peut se déformer; l'enveloppe verticale est un cylindre également en tôle; l'intérieur du four est construit en maçonnerie réfractaire.

Avantages du procédé Harmet. — « Si l'on considère, dit M. Harmet, la pureté de l'acier et sa séparation complète des scories, l'immobilité du régulateur avec sa coulée par le des-

sous du métal présentent un grand avantage sur le type convertisseur Bessemer, dont l'oscillation et la coulée par le dessus sont causes sensibles d'altération : tous les gens du métier connaissent, en effet, l'influence mauvaise de la scorie intercalée soit sous forme infinitésimale lorsqu'elle provient d'une oxydation directe du métal, soit sous forme de gouttelettes presque imperceptibles répandues par agitation dans la masse

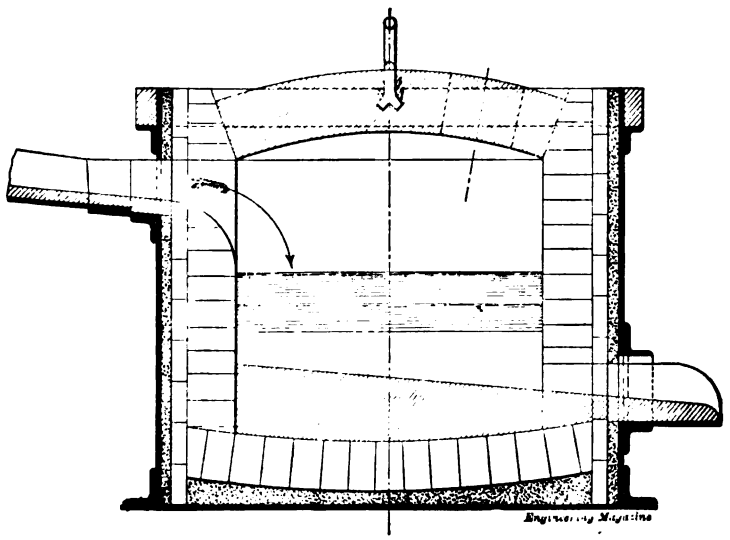


Fig. 168. — Four d'affinage.

pâteuse dont elles ne peuvent se séparer. Pour les aciers spéciaux et de grande pureté, qu'on doit demander au chauffage électrique, il faut éviter le brassage du métal tombant sur le laitier lorsqu'on verse tout son contenu par le bec d'un convertisseur ; et, si l'on ne peut arriver à la netteté de séparation qu'on obtient au creuset, il faut au moins chercher le mode de coulée qui permettra de mettre dans la poche la plus grande masse de métal avant d'y laisser venir le laitier 11. »

M. Harmet fait remarquer que les principaux agents dont on dispose au four Martin appartiennent également au four

d'affinage électrique; ainsi les corps oxydants, tels que l'oxygène, l'acide carbonique, la vapeur d'eau, les oxydes de manganèse et de fer, la chaux, etc., et les agents réducteurs, tels que le silicium, le manganèse, l'aluminium, le sodium, pouvant être ajoutés au bain métallique à l'état pur ou à l'état de ferro-alliage, reçoivent la même application dans le four d'affinage électrique.

Four Stassano. — M. Stassano, capitaine d'artillerie de l'armée italienne, a imaginé un four électrique pour la fabrication du fer et de l'acier, qui utilise l'arc électrique pour la réduction des minerais et pour fondre ensuite la masse obtenue.

Le four Stassano se compose (*fig.* 169 et 170) de deux troncs de cône réunis par leur plus grande base et dont le supérieur est beaucoup plus allongé que celui qui est placé à la partie inférieure; l'espace compris entre ces deux parties constitue une chambre A où s'opèrent la réduction et la fusion du minerai[1]. Une fois fondu, le métal se rassemble dans [illegible] creuset C dans la paroi duquel est ménagé un trou de coulé[illegible] Les deux charbons entre lesquels jaillit l'a[illegible] un diam[illegible] de 10 millimètres environ et une longu[illegible] 1 mètre. [illegible] voltmètre et un ampèremètre disposés s[illegible] bleau ser[illegible] à régler leur écartement, qui s'effectue [illegible]

A la partie supérieure du creuset se tr[illegible] rifice des [illegible] à l'évacuation du laitier; les gaz de la ré[illegible] échappent [illegible] les conduits *l*, aboutissant à une valv[illegible] que, q[illegible] pour but d'empêcher l'entrée de l'air [illegible] analiss[illegible] lorsqu'on ouvre l'orifice du four; cet o[illegible] de un [illegible] positif spécial de chargement T.

Voici comment fonctionne le four S[illegible] vant [illegible] introduction dans l'appareil, les minerais [illegible] n tr[illegible] ment préliminaire; s'ils sont constitués par [illegible] ates [illegible] sont d'abord grillés, puis mélangés en prop[illegible] mi[illegible] à du charbon, de la chaux ou de la silice, [illegible] bt[illegible] un métal ayant la composition voulue. Le to[illegible]

1. *Journal d'Électro-Chim*[illegible]

vérisé et additionné de goudron dans la proportion de 5 à 10 0/0 de façon à former une pâte que l'on transforme ensuite en briquettes au moyen d'une presse hydraulique.

Ces briquettes, étant introduites dans l'appareil, se décomposent par l'action de la haute température de l'arc et donnent avec le charbon de l'acide carbonique qui se transforme en

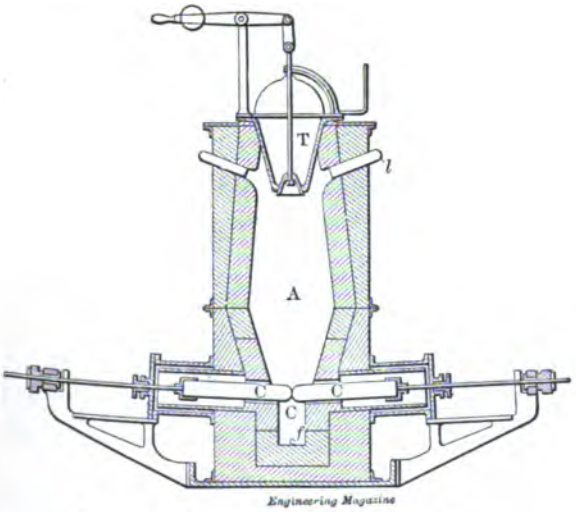


Fig. 169. — Four Stassano (coupe verticale).

oxyde de carbone. D'après les calculs de l'inventeur, le four décrit nécessite une dépense d'énergie de 3.000 chevaux-heure par tonne de métal. Ces 3.000 chevaux-heure permettent, malgré les traitements préliminaires, d'arriver au prix de 0 francs par tonne de métal. L'inventeur a installé à Rome four électrique pour la fabrication du fer, destiné aux ches ; il a une puissance de 100 chevaux et fonctionne ension électrique de 60 volts environ.

Stassano a installé au Val Camonica, en Italie, un de trois fourneaux absorbant chacun une puissance vaux dans lesquels la dépense de charbon est réimum : le charbon n'intervient en effet que pour du minerai et l'arc électrique fournit toute la

d'affinage électrique; ainsi les corps oxydants, tels que l'oxygène, l'acide carbonique, la vapeur d'eau, les oxydes de manganèse et de fer, la chaux, etc., et les agents réducteurs, tels que le silicium, le manganèse, l'aluminium, le sodium, pouvant être ajoutés au bain métallique à l'état pur ou à l'état de ferro-alliage, reçoivent la même application dans le four d'affinage électrique.

Four Stassano. — M. Stassano, capitaine d'artillerie de l'armée italienne, a imaginé un four électrique pour la fabrication du fer et de l'acier, qui utilise l'arc électrique pour la réduction des minerais et pour fondre ensuite la masse obtenue.

Le four Stassano se compose (*fig.* 169 et 170) de deux troncs de cône réunis par leur plus grande base et dont le supérieur est beaucoup plus allongé que celui qui est placé à la partie inférieure; l'espace compris entre ces deux parties constitue une chambre A où s'opèrent la réduction et la fusion du minerai[1]. Une fois fondu, le métal se rassemble dans le creuset C dans la paroi duquel est ménagé un trou de coulée *f*. Les deux charbons entre lesquels jaillit l'arc ont un diamètre de 10 millimètres environ et une longueur de 1 mètre. Un voltmètre et un ampèremètre disposés sur un tableau servent à régler leur écartement, qui s'effectue à la main.

A la partie supérieure du creuset se trouve un orifice destiné à l'évacuation du laitier; les gaz de la réaction s'échappent par les conduits *l*, aboutissant à une valve hydraulique, qui a pour but d'empêcher l'entrée de l'air dans la canalisation lorsqu'on ouvre l'orifice du four; cet orifice possède un dispositif spécial de chargement T.

Voici comment fonctionne le four Stassano : avant leur introduction dans l'appareil, les minerais subissent un traitement préliminaire; s'ils sont constitués par des carbonates, ils sont d'abord grillés, puis mélangés en proportions déterminées à du charbon, de la chaux ou de la silice, de façon à obtenir un métal ayant la composition voulue. Le tout est ensuite pul-

1. *Journal d'Électro-Chimie*, août 1900.

vérisé et additionné de goudron dans la proportion de 5 à 10 0/0 de façon à former une pâte que l'on transforme ensuite en briquettes au moyen d'une presse hydraulique.

Ces briquettes, étant introduites dans l'appareil, se décomposent par l'action de la haute température de l'arc et donnent avec le charbon de l'acide carbonique qui se transforme en

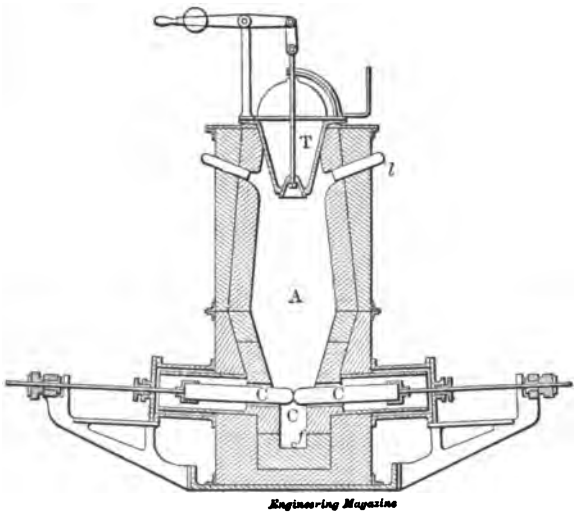


Fig. 169. — Four Stassano (coupe verticale).

oxyde de carbone. D'après les calculs de l'inventeur, le four décrit nécessite une dépense d'énergie de 3.000 chevaux-heure par tonne de métal. Ces 3.000 chevaux-heure permettent, malgré les traitements préliminaires, d'arriver au prix de 100 francs par tonne de métal. L'inventeur a installé à Rome un four électrique pour la fabrication du fer, destiné aux recherches ; il a une puissance de 100 chevaux et fonctionne à une tension électrique de 60 volts environ.

M. Stassano a installé au Val Camonica, en Italie, un ensemble de trois fourneaux absorbant chacun une puissance de 500 chevaux dans lesquels la dépense de charbon est réduite au minimum : le charbon n'intervient en effet que pour la réduction du minerai et l'arc électrique fournit toute la

chaleur nécessaire[1]; son système se recommande pour les pays qui possèdent d'importantes forces hydrauliques et où le charbon est cher; les fourneaux installés au Val Camonica sont pourvus d'une base fixe et s'ouvrent sur le côté; sur le côté également pénètrent deux électrodes de charbon, légèrement inclinées; le trou de coulée est placé un peu au-dessus

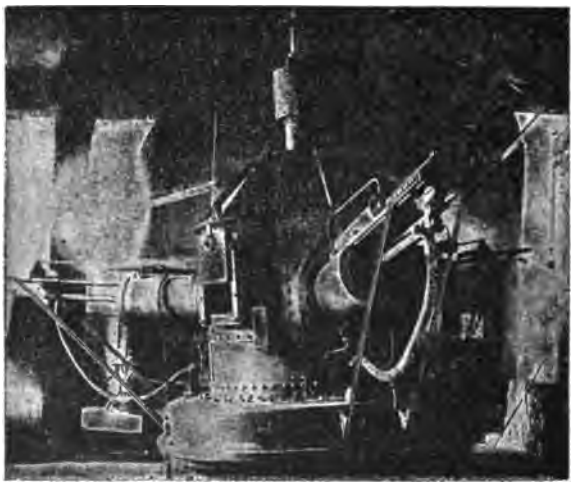


Fig. 170. — Four Stassano.

de la base. L'ensemble de l'appareil reçoit un mouvement de rotation autour d'un axe légèrement incliné par rapport à la verticale, de façon qu'il soit possible de mélanger continuellement le minerai, le fondant et le charbon qui sont introduits dans le four sous forme de poudre. La partie supérieure de l'axe est creuse et sert à amener l'air; le courant arrive aux électrodes de charbon au moyen de colliers de contact. La dépense d'énergie est de 4.220 chevaux-heure par tonne de métal. On assure que le prix de revient est sensiblement le même que celui des hauts-fourneaux ordinaires.

Four Schneider. — Le four électrique Schneider pour la fabrication de l'acier repose exactement sur les mêmes don-

1. *L'Électricien*, 23 août 1902.

nées que celui de Gysinge ; mais la disposition pratique en est légèrement différente ; afin d'éviter toute perte dans les transmissions de courant, on a sectionné le cadre de fer doux sur sa branche verticale disposée en dehors du four ; on lui a donné une forme semblable à celle des épanouissements polaires des dynamos, et dans cet épanouissement on loge un inducteur auquel on imprime un mouvement de rotation. Le four Schneider n'a reçu jusqu'à ce jour aucune application industrielle.

Four Conley (1902). — Ce four, qui est appliqué en grand aux États-Unis, se compose (*fig.* 171) d'un tronc de cône

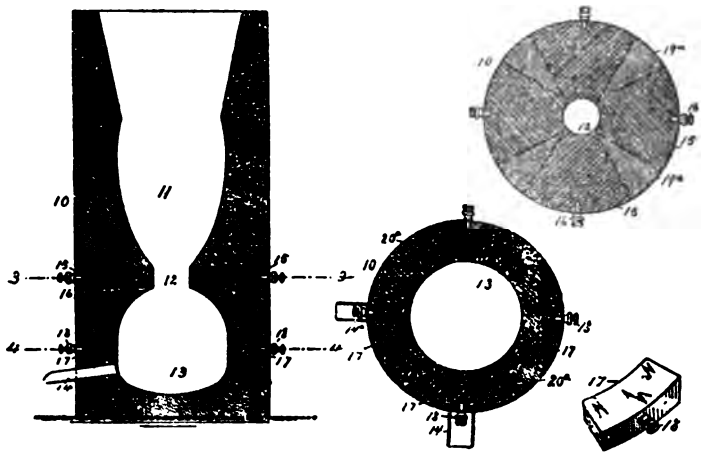


Fig. 171. — Four Conley.

renversé, destiné à l'introduction des matières premières et d'un creuset, placé à la partie inférieure du four où tombe le métal réduit et fondu [1]. Ce four est à résistance et le courant arrive dans l'appareil au moyen de deux couronnes formées de plombagine et d'argile et disposées en deux étages, comme on le voit sur la figure 171; la matière est chauffée au contact de

1. *L'Électro-Sidérurgie*, par Garnier. — Ch. Dunod, éditeur.

ces résistances et l'on peut traiter dans ce four soit le minerai de fer, pour la production directe de l'acier, soit la fonte et les riblons.

D'après l'inventeur, le prix de revient de la tonne d'acier en partant du minerai ne dépasserait pas 60 francs et, en partant de la fonte et des riblons, elle serait voisine de 40 francs. Voici les prix de revient indiqués par l'*Electric Furnac C*°, qui exploite les brevets Conley :

a) FOURNEAU D'UN RENDEMENT DE 100 TONNES D'ACIER PAR JOUR EN PARTANT DIRECTEMENT DU MINERAI :

	francs
5.000 chevaux, à 75 francs le cheval-an	1.250
30 tonnes de coke, à 10 francs la tonne	300
200 tonnes de minerai à 65 0/0, à 17 fr. 50 la tonne	3.500
Réparations et entretien	250
Main-d'œuvre	625
TOTAL	5.925

Soit par tonne d'acier produite : 59 fr. 25.

b) FOURNEAU DE 24 TONNES PAR JOUR DE PRODUCTION EN PARTANT DE FONTE BRUTE ET DE RIBLONS :

	francs
125 chevaux, à 75 francs le cheval-an	312,50
12 tonnes de riblons à 140 francs la tonne	1.680
12 tonnes de gueuses de fonte, à 80 francs la tonne	960
Réparations et entretien	125
Main-d'œuvre	325
TOTAL	3.402,50

soit par tonne d'acier produite : 141 francs.

Four Ruthenburg. — Ce four, qui est spécialement destiné au traitement des minerais magnétiques, se compose en principe de deux cônes creux rassemblés à leur grande base par une charnière et formant pour ainsi dire une sorte de compas : les deux cônes ont leur pointe dirigée vers le bas et sont chacun entourés d'une forte bobine parcourue par un

courant, jouant ainsi le rôle d'électro-aimant, orientant les particules du minerai. Celui-ci est introduit dans l'un des cônes par la partie supérieure et en sort par la pointe; le charbon subit le même mouvement dans l'autre cône. Un arc électrique jaillit entre les deux pointes et opère à la fois la réduction et la fusion du métal, qui s'écoule dans un creuset.

N. B. — *Note additionnelle sur le procédé Keller.* — Certaines figures représentées aux pages 366 et suivantes montrent le four d'affinage placé sous le four de réduction. Comme nous le disons dans le texte, M. Keller a reconnu la nécessité de réunir les coulées de fonte dans un mélangeur pour l'oxydation par les procédés habituels. S'il s'agit de fusion de riblons, la mise au point peut être terminée électriquement et convenir parfaitement à l'oxydation nécessitée par ce genre d'opération, étant d'un ordre très différent de l'oxydation à réaliser pour la décarburation de la fonte.

Pendant un certain temps, M. Keller avait cru, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, pouvoir réaliser pratiquement l'oxydation de la fonte par l'électricité. Il y a renoncé et déclare avoir reconnu la nécessité de l'intervention des procédés d'oxydation courants dans la méthode électrique de transformation de la fonte en acier; l'acier ainsi obtenu peut être repris électriquement pour une désoxydation et une épuration complémentaire.

CHAPITRE XII

FABRICATION AU FOUR ÉLECTRIQUE DU SILICIUM ET DE SES DÉRIVÉS

Silicium. — Extraction du silicium des silicates d'aluminium. Procédé Scheid. — Ferro-silicium. — Cupro-silicium (silico-cuivre). — Propriétés et volatilisation de la silice dans le four électrique. — Siliciures métalliques. — Siliciure de carbone. — Propriétés du siliciure de carbone. — Carborundum. — Recherches de M. Acheson. — Préparation industrielle du carborundum dans le four Acheson. — Traitement du carborundum après sa fabrication au four électrique. — Propriétés et usages du carborundum. — Siloxicon.

Silicium. — Jusqu'en 1854, le silicium n'a été connu qu'à l'état de poudre, et c'est H. Sainte-Claire Deville qui l'a obtenu le premier à l'état cristallisé, établissant de cette manière son analogie avec le carbone dont le rapprochent ses propriétés chimiques essentielles ; quelques années auparavant, Berzélius, en reprenant les recherches de Davy, Gay-Lussac et Thénard, l'avait déjà isolé en décomposant, dans un tube de verre, le fluosilicate de potassium par le potassium ; il se formait dans cette réaction du fluorure de potassium et du silicium, suivant la réaction :

$$SiF^6K^2 + 4K = 6KF + Si.$$

Pour obtenir le silicium, il fallait débarrasser le produit final du siliciure de potassium et de l'excès de fluosilicate.

Henri Sainte-Claire Deville a montré que le silicium peut être également obtenu en faisant passer dans un tube de verre un courant de chlorure de silicium Cl^4Si sur du sodium placé

dans des nacelles de porcelaine chauffées ; la réaction qui se passe est la suivante :

$$Cl^4Si + 4Na = 4ClNa + Si ;$$

il se forme du silicium et du chlorure de sodium que l'on dissout ensuite dans l'eau.

Le silicium amorphe très pur peut se préparer en faisant agir le magnésium métallique sur la silice, dans les proportions indiquées par la formule

$$SiO^2 + 2Mg = Si + 2MgO ;$$

la magnésie est ensuite dissoute par l'acide sulfurique bouillant.

Au four électrique, le silicium se prépare en réduisant la silice par le charbon. M. Moissan a montré que, lorsqu'on place dans un creuset chauffé par l'arc électrique une certaine quantité de silice et qu'on dispose l'expérience de telle façon que la silice ne soit pas complètement volatilisée, le culot que l'on retire du creuset présente quelquefois, à la partie inférieure, des cristaux de silicium très nets et très caractéristiques. Cette expérience de M. Moissan montre donc que la silice est réductible par le charbon.

Si l'on chauffe au four électrique un mélange de quartz et de charbon en poudre, disposé dans un cylindre de charbon fermé à l'une de ses extrémités, ce phénomène est encore plus évident : l'ouverture du tube est tapissée de silice floconneuse et, en dessous, on trouve des cristaux de siliciure de carbone; un peu plus bas, se trouve tout un anneau de cristaux noirs et brillants parsemés çà et là de globules fondus; ces cristaux résistent à tous les acides, sauf au mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ils s'enflamment à la température ordinaire dans le gaz fluor et brûlent avec vivacité en fournissant du fluorure de silicium. Quelques-uns présentent très nettement l'aspect des cristaux superposés que l'on obtient en dissolvant le silicium dans du zinc fondu ; ils contiennent

toujours une plus ou moins grande quantité de siliciure de carbone; mais la poussière cristalline recueillie dans tout le tube renferme de 28 0/0 à 30 0/0 de silicium cristallisé.

Sous l'action de la température du four électrique, la silice est ainsi réduite par le charbon et fournit du silicium; celui-ci se produit principalement lorsque, la température n'étant pas trop élevée, une partie du silicium échappe à l'action du carbone et peut se retrouver soit sous forme de globules fondus, soit sous forme de cristaux.

M. Moissan a fait remarquer qu'en refroidissant la vapeur de silicium au moment de sa production, on pourrait très facilement préparer ce métalloïde.

Extraction du silicium des silicates d'aluminium. — M. C. Homan, de Christiania, a reçu en 1903 un brevet américain dont l'exposé fournit un exemple très net du rôle que peut jouer, en métallurgie, l'aluminium comme agent de réduction. Ce brevet concerne le traitement des substances contenant des silicates d'aluminium. Si l'on prend, par exemple, l'argile, on opère de la manière suivante : celle-ci est placée dans un four électrique et chauffée à la température de 2.500° environ[1]; en même temps on ajoute de l'aluminium comme substance réductrice en quantité suffisante pour que l'acide silicique se trouve réduit avec certains oxydes, tels que celui de fer; pendant ce temps l'oxyde d'aluminium reste intact. On recueille du silicium et les métaux contenus dans les oxydes du mélange, et il se forme également une scorie riche en oxyde d'aluminium.

Si l'on désire obtenir spécialement tel ou tel produit silicieux, par exemple du fer silicieux, on doit à un moment donné faire écouler le silicium produit; l'opération comprend alors deux phases bien distinctes : l'une qui fournit du silicium pur et l'autre du fer silicieux.

On peut traiter la scorie restante de manière à en retirer l'alu-

1. *L'Électricien* (3 octobre 1903).

minium qu'elle contient, et l'on récupère de cette manière l'aluminium qui a servi à la réduction.

Procédé de Scheid. — Ce procédé est basé sur la réduction de la silice par le charbon en présence d'un silicate, employé comme fondant[1]; ce procédé, qui est breveté en Allemagne, a fait l'objet de deux brevets différents : dans le premier, il est spécifié que la réduction de la silice s'opère par le carborundum suivant l'équation :

$$SiO^2 + 2SiC = 3Si + 2CO.$$

On peut remplacer la silice par un silicate acide, basique, alcalin, etc...

D'après le second brevet, on pourrait obtenir du silicium presque complètement pur en effectuant un mélange de silice et de charbon dans la proportion indiquée par l'équation :

$$SiO^2 + 2C = Si + 2CO,$$

et en ajoutant comme fondant un silicate qui a pour mission d'empêcher la volatilisation du silicium au moment où il prend naissance et la formation du carborundum, tout en facilitant l'agglomération du silicium formé. Le mélange qui donne le meilleur résultat est le suivant :

Silice pure	60 p.
Charbon pur	24 p.
Silicate de sodium sec	3 à 18 p.

Le silicium obtenu à la fabrique de Bockenheim-Francfort titre de 98 à 99 0/0 de ce métalloïde, c'est-à-dire ne contient que de 1 à 2 0/0 d'impuretés. Il est seulement à souhaiter que le prix de revient permette de le répandre.

Propriétés du silicium. — Le silicium amorphe a l'aspect d'une poudre brun marron, ayant une densité de 2,35; si on

1. *L'Électro-Chimie* (mars 1901).

le chauffe sous une couche de chlorure de sodium le mettant à l'abri de l'air, il fond et se transforme en globules à structure cristalline. Le silicium cristallisé se présente en octaèdres réguliers, réunis en chapelets ou aplatis; il possède une couleur gris de plomb, une densité égale à 2,49 et fond à une température voisine de 1.200°.

Le chlore attaque facilement le silicium avec incandescence, lorsqu'il est chauffé à 450°, en le transformant en chlorure de silicium Cl^4Si; le brome et l'iode agissent de même. Le silicium s'oxyde superficiellement au contact de l'air, à une température peu élevée lorsqu'il est à l'état amorphe; dans un courant d'oxygène, il brûle à 400° environ, en produisant une belle incandescence. Le soufre en vapeur se combine avec lui à la température de 600°, et l'azote fournit vers 1.000° un azoture de silicium. Le carbone s'y combine également, comme nous le verrons bientôt, en donnant du siliciure de carbone (carborundum).

M. Moissan a montré que si l'on place du silicium cristallisé entre deux charbons au milieu desquels on fait jaillir un arc électrique, on voit très nettement sur l'image projetée le silicium entrer en fusion et donner ensuite naissance à une véritable ébullition; lorsque les charbons sont refroidis, une fois l'expérience terminée, on trouve à leurs extrémités des cristaux vert pâle de siliciure de carbone.

Importance industrielle du silicium. — Ferro-siliciums. — Le silicium possède un ensemble de propriétés qui lui donnent un rôle très important dans la métallurgie du fer; dans la fabrication de l'acier, il élimine les oxydes et dégage par sa combustion une quantité de chaleur suffisante pour maintenir toute la masse métallique à affiner au degré de fluidité nécessaire pendant toute la durée de l'opération. Par suite de la propriété qu'il possède de s'unir plus facilement au fer que le carbone, il empêche la fonte rendue liquide dans un cubilot de se carburer et par suite de devenir cassante.

En se combinant avec le fer, il donne les *ferro-siliciums*, très

répandus dans l'industrie et qui se fabriquent avec facilité au four électrique. Tandis qu'avec le haut-fourneau on peut préparer des ferro-siliciums dont la teneur en silicium ne dépasse pas 10 ou 15 0/0, on peut au contraire, au four électrique, en raison de la haute température qui y règne, obtenir sans difficulté des composés très riches, contenant de 25 à 80 0/0 de silicium. Les ferro-siliciums à une haute teneur possèdent une pureté qui est d'autant plus grande, d'une façon générale, que la proportion de silicium est elle-même plus élevée. Ceci est, du reste, facile à comprendre, étant donnée que les impuretés contenues dans l'alliage ne proviennent pas des corps mis en présence pour donner du silicium, mais des matières premières fournissant le fer.

Il est donc très avantageux d'employer des alliages à haute teneur de silicium plutôt que ceux n'en contenant que de 10 à 15 0/0. L'alliage riche permet en outre, dans les additions finales, de moins carburer l'acier liquide et de produire un refroidissement plus faible du bain métallique liquide, étant donné que l'addition de ferro-silicium à un bain de métal le refroidit d'autant moins que sa masse est plus petite, ou, ce qui revient au même, que sa teneur en silicium est plus grande. La plupart des métallurgistes emploient du reste maintenant de préférence des ferro-siliciums riches, comme cela se pratique presque universellement pour les ferro-manganèses.

On peut alors se demander si le four électrique est capable de fournir un tonnage suffisant pour satisfaire les demandes des métallurgistes et si la fabrication électrique peut fournir le silicium au même prix que le haut-fourneau. A cela on peut répondre que bien que la consommation annuelle ne puisse être satisfaite à l'heure actuelle par les procédés électro-thermiques, on peut s'attendre à une extension rapide de cette nouvelle industrie qui la mettra à même de fournir toute la quantité de silicium nécessaire, et à des prix plus faibles que ceux qui existent aujourd'hui.

La fabrication en grande masse des alliages à haute teneur de silicium permet d'obtenir l'unité de silicium à un prix

d'autant plus faible que le silicium entre en plus grande proportion dans l'alliage. Cela est du reste très logique, étant donné que la matière principale du mélange, la silice, coûte très bon marché et que c'est le fer qui est le facteur le plus important du prix de revient.

M. Keller a installé à l'usine de Livet (Isère) une fabrication de ferro-siliciums riches dont la teneur en silicium peut atteindre de 75 à 80 0/0 ; une puissance de 4.000 chevaux est réservée à cette fabrication. Les matières premières doivent être de préférence le *quartz*, les *déchets de fer* et le *coke*. Le quartz convient beaucoup mieux que le sable, celui-ci déterminant souvent des collages et des engorgements dans le four ; de même les déchets de fer et d'acier doivent être préférés au minerai de fer, car ils permettent d'obtenir avec un quartz suffisamment pur une marche ne donnant pas naissance aux laitiers. Les fours électriques destinés à cette fabrication sont du type à résistance.

Cupro-silicium. — Le cupro-silicium, appelé aussi *silico-cuivre*, se prépare d'une façon analogue au ferro-silicium, mais en substituant le cuivre au fer; on l'obtient en traitant au four électrique un mélange de minerai de cuivre, de quartz (ou de sable) et de coke; ce composé joue vis-à-vis du cuivre et de ses alliages le même rôle que le ferro-silicium vis-à-vis du fer et de l'acier. Il présente de grands avantages dans la métallurgie du cuivre : il agit, en effet, grâce à son pouvoir réducteur, sur l'oxyde et sur les composés d'arsenic et d'antimoine contenus dans le métal et peut par suite en supprimer toutes les impuretés. Le cuivre obtenu par réduction au moyen du silicium permet d'effectuer des moulages beaucoup plus facilement qu'on le fait ordinairement et de supprimer l'usage du phosphore, qui le rend cassant.

On fabrique industriellement du bronze à 0,1 0/0 de silicium, destiné à l'éclairage et à la téléphonie électrique : il convient beaucoup mieux à ces usages que le bronze phosphoreux ou manganeux, très répandu également.

Propriétés et volatilisation de la silice dans le four électrique. — En plaçant des fragments de cristal de roche dans un creuset de charbon soumis à l'action d'un arc de 350 ampères sous 70 volts, on remarque après quelques instants

Fig. 172. — Volatilisation de la silice dans le four électrique.

que la silice entre en fusion et se volatilise ensuite avec facilité.

Les ouvertures du four qui donnent passage aux électrodes laissent sortir une fumée blanchâtre, se dégageant abondamment ; (*fig.* 172) si l'on utilise un courant beaucoup plus intense (1.000 ampères sous 50 volts), la vapeur de silice produit dans l'air de très légers filaments qui voltigent de tous côtés ou se maintiennent longtemps en suspension ; en les examinant au

microscope, on voit qu'ils sont formés de sphérules très petites de silice se mettant en mouvement dans l'eau.

On peut condenser les vapeurs ainsi produites en disposant à une faible distance des orifices du four un cristallisoir retourné ; l'intérieur de celui-ci se recouvre rapidement d'une couche légère de substance peu transparente, d'un blanc légèrement bleuté ; les sphères opalescentes (*fig.* 173) qui la composent sont solubles dans l'acide fluorhydrique ; on peut s'apercevoir

Fig. 173. — Sphérules de silice volatilisée.

facilement à l'œil nu qu'elles sont pleines ; elles présentent quelquefois, en certains points, une partie creuse indiquant sans doute que la silice a diminué de volume en se solidifiant après sa fusion et sa volatilisation[1] ; outre ces sphères, on rencontre une nombreuse quantité de parcelles de silice amorphe.

Si l'on veut recueillir une grande quantité de silice condensée, on emploie un four dont le couvercle a été percé d'une ouverture destinée au passage de la vapeur de silice ; une cloche en verre ou un récipient métallique est placé au-dessus de cette ouverture, et après dix ou quinze minutes d'expérience, on peut obtenir facilement 20 grammes de poudre blanche très légère, dont l'aspect varie naturellement avec la vitesse du refroidissement de sa vapeur ; si l'on désire obtenir de nombreuses sphérules de silice, le refroidissement doit être assez lent.

La densité de la silice ainsi obtenue est de 2,4 ; elle est donc plus faible que celle du cristal de roche, et, comme ce dernier,

1. Moissan, *Sur la volatilisation de la silice* (*Comptes Rendus*, 29 mai 1893).

elle raye le verre très facilement. En étudiant le dépôt qui se forme dans les globes de verre où l'on fait jaillir l'arc électrique pour l'éclairage, M. Moissan a remarqué qu'il se déposait sur la paroi intérieure de ces globes de petites sphères de silice semblables à celles qu'il a obtenues au moyen du four électrique ; cette silice ne peut provenir que des impuretés des charbons destinés aux lampes à arc.

Siliciure de calcium. — C'est Wöhler qui a obtenu le premier le siliciure de calcium Si^2Ca en chauffant dans un creuset un mélange de silicium cristallisé, de sodium et de chlorure de calcium en fusion ; mais le produit obtenu renfermait, outre le siliciure de calcium, une certaine quantité de magnésium, de sodium, d'aluminium et de fer ; l'eau froide ne l'attaquait que très difficilement. En 1896, de Chalmot a obtenu un produit contenant du carbure et du siliciure de calcium en chauffant au four électrique un mélange de silice, de chaux et de charbon ; mais le produit final contenait une petite quantité de silicium libre et du siliciure de fer. En 1900, M. Jacobs a indiqué la préparation du siliciure de calcium au four électrique, en faisant agir le charbon sur un mélange de chaux et de silice ; le siliciure obtenu était décomposable par l'eau froide comme le carbure de calcium et produisait de l'hydrogène, de la silice et de la chaux hydratée.

MM. Moissan et Dilthey, devant la contradiction de ces diverses expériences, ont repris cette étude : ils ont chauffé au four électrique un mélange intime de 35 grammes d'oxyde de calcium pur et 35 grammes de silicium pur au moyen d'un courant de 600 ampères sous 60 volts [1] ; cette chauffe s'est effectuée dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités. En prenant la précaution d'introduire le tube de charbon contenant le mélange dans le four électrique déjà chaud et de le retirer dès que le produit est en fusion, on obtient les résultats sui-

1. Moissan et Dilthey, *Recherches sur le siliciure de calcium* (*Comptes Rendus*, 3 mars 1902).

vants : extérieurement, on voit une couche de carbure de calcium entourant une masse fondue hétérogène et en dessous se trouvent des stries blanches constituées par un silicate de chaux cristallisé ; enfin, au centre, on rencontre un culot brillant de siliciure de calcium mélangé à des quantités variables de silicium. Cette réaction chimique se produit d'après l'égalité suivante :

$$5Si + 2CaO = 2CaSi^2 + SiO^2.$$

La silice formée s'unit à la chaux en excès ; en attaquant par l'eau sucrée les stries blanches qui contiennent une faible quantité de carbure de calcium, on peut séparer des cristaux très petits de silicate de chaux. A l'aide du microscope on peut enfin caractériser le siliciure de calcium. La chaux fondue, maintenue à l'état liquide en présence d'un excès de silicium, fournit donc un composé de formule Si^2Ca analogue au siliciure obtenu par Vöhler.

Ainsi préparé, le siliciure de calcium a l'aspect d'une masse friable, présentant une apparence métallique et cristalline ; la densité des cristaux est de 2,5 environ ; ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine et l'ammoniac liquéfié.

Ce siliciure s'enflamme dans le fluor à la température ordinaire en produisant du fluorure de silicium et du fluorure de calcium. Le chlore ne l'attaque pas à froid, mais au rouge sombre, il devient de suite incandescent dans un courant de chlore sec, en produisant du chlorure de calcium et du chlorure de silicium. Le brome et l'iode agissent de même. Un courant d'oxygène n'attaque ce composé que superficiellement sans la moindre incandescence, même lorsqu'on le chauffe à la température du rouge sombre.

En chauffant le siliciure de calcium au four électrique pendant dix minutes, en présence de charbon de sucre, avec un courant de 800 ampères sous 60 volts, il se transforme complètement en carbure de calcium et en siliciure de carbone.

L'étude de l'action de ce composé sur l'eau est des plus

intéressantes, car elle permet de le comparer au carbure de calcium. Lorsqu'on le laisse dans des flacons ouverts, il ne change pas d'aspect; en présence de l'air humide, il se délite, mais très lentement, et sa décomposition en présence de l'eau exige plusieurs mois : il y a dégagement d'hydrogène ; la manière dont il se comporte en présence de l'eau le diffère donc du carbure de calcium.

L'acide nitrique concentré et fumant l'attaque lentement; l'acide sulfurique concentré le dissout avec un faible dégagement de gaz en partie absorbé par un excès d'acide. Ces propriétés démontrent que le siliciure obtenu par MM. Moissan et Dilthey est plus pur que celui de Völher. La poudre de ce composé devient incandescente au contact de l'acide fluorhydrique à 5 0/0. L'acide chlorhydrique gazeux ne réagit qu'au rouge sur ce corps pulvérisé en le portant à l'incandescence. Les solutions alcalines et l'ammoniaque peuvent le dissoudre facilement lorsqu'il est pulvérisé avec dégagement d'hydrogène. L'eau de chaux et l'eau de baryte le décomposent beaucoup plus facilement et beaucoup plus rapidement que l'eau pure.

Siliciures de fer. — Il existe deux siliciures de fer de composition différente : le siliciure $SiFe^2$ et le siliciure SiFe. Ces composés avaient déjà fait l'objet d'études nombreuses avant l'invention du four électrique, et le composé SiFe avait été préparé par Fremy et par Hahn. MM. Troost et Hautefeuille ont fait également une étude calorimétrique des siliciures de fer. M. Moissan a préparé le siliciure de fer Fe^2Si par union directe des éléments fer et silicium, soit dans un four à réverbère chauffé avec du charbon de cornue, soit au four électrique.

Pour cette dernière expérience, M. Moissan a placé dans un creuset 400 grammes de fer doux en petits cylindres et 40 grammes de silicium cristallisé, et a disposé le creuset dans le four électrique. On chauffe pendant quatre minutes avec un courant de 900 ampères sous 50 volts et, afin d'éviter

la formation de siliciure de carbone, l'expérience doit être faite le plus rapidement possible. On peut également faire agir la température du four électrique sur un mélange d'oxyde de fer et de silicium en excès, ce qui donne de la silice facilement volatile et un lingot de siliciure de fer contenant un excès de fer. La masse métallique que l'on obtient par l'un ou l'autre de ces procédés est ensuite attaquée par l'acide nitrique étendu de quatre fois son volume d'eau; l'attaque, qui est très vive au début, se ralentit peu à peu, au fur et à mesure que le fer se dissout.

Après une décantation et un lavage minutieux, on obtient un siliciure cristallisé répondant à la formule chimique Fe^2Si. Ce siliciure se présente en petits cristaux brillants ayant la forme de prismes et possédant un éclat métallique[1]; sa densité est de 7,00 à 22°; il exerce une action magnétique sur l'aiguille aimantée.

L'acide fluorhydrique étendu l'attaque facilement et la réaction devient très vive après quelques instants; les expériences de Hahn ne sont pas à ce point de vue en accord avec celles de M. Moissan, car Hahn a indiqué l'existence d'un siliciure de fer inattaquable par l'acide fluorhydrique. L'acide chlorhydrique agit sur lui lentement lorsqu'il est finement pulvérisé; l'acide nitrique n'exerce aucune action, mais l'eau régale l'attaque complètement en donnant naissance à de la silice. Un mélange de nitrate et de carbonate alcalins le décompose facilement.

M. Lebeau a préparé le siliciure SiFe en utilisant la propriété que possède le fer de s'unir plus facilement au silicium que le cuivre; en chauffant du fer très pur avec du siliciure de cuivre à la température du four électrique, on peut obtenir du siliciure de fer parfaitement cristallisé[2]. M. Lebeau a chauffé dans un creuset de charbon (courant de 950 ampères sous 45 volts) un mélange composé de 400 grammes de sili-

1. *Comptes Rendus* (4 novembre 1895).
2. Lebeau, *Sur un nouveau procédé de préparation du siliciure de fer* SiFe (*Comptes Rendus*, 10 avril 1899).

ciure de cuivre et de 40 grammes de limaille de fer. Après cinq minutes de chauffe, on obtient un culot dont on peut retirer, après différentes attaques, des cristaux très brillants, possédant un vif éclat métallique. Leur densité est de 6,17 à 15°. Le fluor, le chlore et le brome l'attaquent avec incandescence à une température plus ou moins élevée. Le soufre ne produit aucune action au-dessous du rouge. Les sels alcalins fondus ainsi que le mélange de nitrate et de carbonate alcalins l'attaquent avec la plus grande facilité.

Siliciures de chrome. — Pour préparer au four électrique le siliciure de chrome cristallisé $SiCr^2$, M. Moissan a chauffé au moyen d'un arc de 900 ampères et 50 volts du chrome non carburé avec 15 0/0 de son poids de silicium, dans un creuset de charbon. Après une chauffe de neuf minutes, il a obtenu un culot à cassure cristalline contenant du siliciure de chrome noyé dans le métal en excès.

Dans une autre expérience, il a chauffé au four électrique un mélange de 70 parties de sucre, 200 parties de sesquioxyde de chrome et 60 parties de silice. En employant un courant de 950 ampères sous 70 volts, pendant dix minutes, il a obtenu une masse bien fondue, cassante et très nettement cristallisée. A l'intérieur du métal se trouvent des géodes tapissées d'aiguilles de siliciure de chrome.

Pour retirer tout le siliciure contenu dans la masse métallique, on la pulvérise grossièrement, puis on la soumet à l'action de l'acide fluorhydrique concentré et froid; lorsque la réaction se produit, après quelques instants, on ajoute de l'eau pour éviter toute élévation de température qui occasionnerait l'attaque du siliciure. Après un lavage à l'eau, on fait de nouveau agir l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que l'attaque se réduise à néant.

Le siliciure que l'on obtient finalement correspond à la formule $SiCr^2$ et se présente sous forme de petits prismes isolés ou soudés les uns aux autres, et contenant une petite quantité de siliciure de carbone dont il est impossible de le débarrasser.

Les propriétés chimiques du siliciure de chrome se rapprochent de celles du siliciure de fer; les acides exercent la même action : le chlore l'attaque au rouge avec incandescence ; l'acide chlorhydrique gazeux le transforme vers 700° en chlorure de silicium et en chlorure de chrome. L'azotate de potassium fondu donne rapidement un chromate et un silicate.

Le siliciure de chrome raye très facilement le quartz et même le corindon ; la plupart des siliciures possèdent du reste une dureté beaucoup plus grande que les carbures correspondants.

M. Lebeau a préparé le siliciure de chrome Si^2Cr^3 en chauffant, dans un creuset de charbon, à la température du four électrique, un mélange de 100 grammes de siliciure de cuivre à 12 0/0 avec 4 grammes de chrome [1]. Après une chauffe de quatre minutes avec un courant de 600 ampères sous 70 volts, on obtient un culot que l'on traite successivement par l'acide nitrique, la soude et l'eau ; lorsque les réactifs ne donnent plus rien et que le lavage à l'eau s'est complètement effectué, on sèche le produit à l'étuve.

Le siliciure Si^2Cr^3 cristallise en longs prismes quadrangulaires, raye le verre, mais non le quartz; il a une densité de 5,6 à 0° ; le chlore et le chrome l'attaquent, tandis que l'iode est sans action. L'acide chlorhydrique concentré le dissout facilement, si l'on chauffe légèrement. L'azotate et le chlorate de potassium n'ont aucune action sur lui, mais les carbonates alcalins le transforment facilement en silicate et en oxyde de chrome.

De Chalmot a également indiqué la formation d'un siliciure de chrome de formule Si^2Cr, mais sans pouvoir l'isoler. Enfin M. Zettel a obtenu un quatrième siliciure, de formule $SiCr^3$.

MM. Lebeau et Figueras ont pu du reste préparer ces quatre siliciures, $SiCr^3$, $SiCr^2$, Si^2Cr^3, Si^2Cr, en utilisant l'action du silicium sur le chrome en présence du cuivre; ils se forment

1. Lebeau et Figueras, *Sur les siliciures de chrome* (*Comptes Rendus*, 2 juin 1903).

très facilement au four électrique, et l'un ou l'autre d'eux prend naissance, selon les proportions des substances mises en présence.

Action du silicium sur l'argent au four électrique. — M. Moissan a étudié l'action de la température du four électrique sur un mélange d'argent pur et de silicium cristallisé ; il a remarqué que ces deux corps ne peuvent pas former de combinaison. Si la température est très élevée, on obtient un culot métallique recouvert de beaux cristaux : on croit, à première vue, avoir obtenu du siliciure d'argent ; il n'en est rien cependant, car, si l'on traite la masse métallique par l'acide nitrique, celui-ci dissout l'argent et laisse des cristaux transparents, colorés en jaune, entièrement constitués par du siliciure de carbone.

Si la température est moins élevée, le silicium abandonne l'argent avant de se solidifier sous forme de cristaux transparents ; le silicium se dissout donc dans l'argent liquide et se dépose à l'état cristallin par le refroidissement du métal.

Siliciure de molybdène. — Pour préparer ce composé, on mélange du silicium cristallisé au produit résultant de la calcination au rouge du molybdate d'ammoniaque. En chauffant le mélange au four électrique dans un creuset de charbon à l'aide d'un courant de 1.000 ampères sous 50 volts, le molybdène naissant se combine avec le silicium : le culot que l'on obtient après refroidissement possède une cassure présentant des stries nombreuses indiquant une cristallisation abondante. Pour isoler les cristaux, on plonge le culot dans un bain d'acide chlorhydrique étendu ; ce culot sert d'anode tandis qu'une lame de charbon également plongée dans l'acide sert de cathode. En envoyant un courant de faible intensité dans le circuit ainsi constitué, les cristaux se détachent et tombent au fond du vase. On les traite ensuite par l'eau régale, la potasse, l'acide fluorhydrique et enfin par l'eau ; on les sèche ensuite à l'étuve.

M. E. Vigouroux, à qui l'on doit la préparation de ce siliciure

au four électrique, a montré que ces cristaux sont constitués par un mélange de siliciure de molybdène, de siliciure de fer et de siliciure de carbone ; on peut facilement faire disparaître de ce mélange le siliciure de carbone au moyen du tungstate de cadmium, par densité ; mais ce n'est que par des essais multiples que l'on peut obtenir une substance à peu près exempte de fer.

Le siliciure de molybdène répond à la formule chimique Si^3Mo^2. Il possède les mêmes propriétés que le siliciure de tungstène dont nous parlerons plus loin ; il a du reste la même constitution que lui. Il brûle dans le chlore vers 300°, en produisant une belle incandescence, avec formation de perchlorure de molybdène noir qui se dépose dans l'appareil, et de chlorure de silicium.

Siliciures de manganèse. — Il existe deux siliciures de manganèse : l'un correspondant à la formule $SiMn^2$ et l'autre à la formule SiMn. Dans ses recherches sur les siliciures métalliques, M. Lebeau a montré que le cuivre possédait une affinité moindre pour le silicium que le fer, et qu'il suffisait de chauffer ce dernier métal en présence d'un excès de siliciure de cuivre fondu pour obtenir du silicium de fer cristallisant dans l'excès de cuivre silicié. Cette réaction s'applique également à la préparation des siliciures de manganèse.

On chauffe dans un four électrique un mélange comprenant 100 grammes d'un alliage de cuivre et de manganèse titrant 22,35 0/0 de ce dernier métal et 10 grammes de silicium cristallisé ; ce mélange est placé dans un creuset de charbon muni de son couvercle ; après une chauffe de cinq minutes avec un courant de 400 ampères sous 70 volts, on obtient un culot métallique que l'on traite successivement par l'acide nitrique étendu et par une lessive de soude à 10 0/0. Le résidu que l'on obtient finalement est constitué par une masse cristalline d'une parfaite homogénéité, répondant à la formule $SiMn^2$.

Ce siliciure se présente en prismes très brillants d'apparence

quadratique, ayant une densité de 6,20 à 15°; ils peuvent rayer le verre, mais n'entament pas le cristal de roche. L'acide chlorhydrique les dissout assez facilement, tandis que l'acide nitrique ne les attaque pas; les lessives alcalines étendues peuvent les détruire lentement : c'est pour cela qu'on ne doit pas prolonger l'action de la lessive de soude pour opérer la séparation de la silice gélatineuse à la fin de la préparation de ce corps.

Pour obtenir le siliciure SiMn au four électrique, on emploie le même procédé de préparation ; les quantités de matières mises en présence diffèrent seules ; on emploie un mélange de 100 grammes de l'alliage de cuivre et de manganèse et 25 grammes de silicium. Le produit cristallisé est isolé de la même façon par des traitements alternés à l'acide nitrique et à la lessive de soude.

Ce siliciure se présente en beaux cristaux tétraédriques brillants, ayant une densité de 5,90 à 15° ; il possède une dureté plus grande que le premier : il raye la topaze, mais non le corindon. Au-dessous de 1.000°, l'oxygène et la vapeur d'eau l'oxydent superficiellement; le carbone et le silicium réagissent sur le siliciure fondu. L'acide chlorydrique concentré et bouillant l'attaque superficiellement avec une extrême lenteur; cette propriété permet de séparer le composé SiMn du composé $SiMn^2$, ce dernier étant beaucoup plus rapidement dissous. L'acide nitrique et l'acide sulfurique sont sans action à froid et à chaud, et l'hydrogène sulfuré ne produit aucune réaction visible à la température de 800°.

De Chalmot a signalé un autre siliciure de manganèse, répondant à la formule Si^2Mn, qui prend naissance au four électrique lorsqu'on soumet à la haute température de l'arc un mélange de quartz, d'oxyde de manganèse, de chaux et de charbon ; mais il n'a pu séparer ce siliciure des autres composés formés dans la même réaction.

Siliciure de tungstène. — Le silicium et le tungstène peuvent entrer en combinaison au four électrique et former un

composé dont les propriétés ont été étudiées par M. Vigouroux[1]. Pour préparer le siliciure de tungstène, ce chimiste a chauffé au four électrique un mélange composé de 100 grammes de silicium et de 230 grammes d'oxyde de tungstène. Il se forme un culot blanchâtre et cassant, à structure nettement cristalline; pour isoler le siliciure de tungstène de la masse, qui contient également du siliciure de carbone, on suspend le culot au sein d'une solution d'acide chlorhydrique au 1/10 et on le relie au pôle positif d'une pile de trois éléments, le pôle négatif de cette dernière communiquant avec une tige de charbon plongeant dans le même liquide. Sous l'action combinée de l'acide chlorhydrique et du passage du courant, les cristaux se détachent et tombent au fond du vase où ils sont recueillis; après un traitement par l'eau régale et l'ammoniaque, on élimine les traces de tungstène métallique; par l'acide fluorhydrique on fait disparaître la silice; le siliciure de carbone est éliminé au moyen de l'iodure de méthylène, grâce à sa faible densité.

Le siliciure de tungstène ainsi obtenu correspond à la formule Si^3Tu^2; il se présente en beaux cristaux à aspect métallique, de couleur gris d'acier, ayant une densité de 10,9. Le chlore sec l'attaque entre 200° et 300° avec une vive incandescence en donnant un chlorure de silicium et un chlorure de tungstène; le brome et l'iode l'attaquent également : le premier donne un bromure avant le rouge avec incandescence, et le second un iodure, mais sans incandescence.

L'oxygène pur et sec le brûle à la température de 500° environ avec incandescence; l'air sec l'oxyde au contraire avant le rouge sans incandescence ; l'azote ne produit aucune réaction, quelle que soit la température à laquelle on opère. Les acides chlorhydrique, fluorhydrique, nitrique n'ont aucune action ni à chaud ni à froid. Seul le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique fournit un dégagement de vapeurs

1. E. Vigouroux, *Sur un siliciure de tungstène* (*Comptes Rendus*, 5 septembre 1898).

nitreuses après une attaque très vive se produisant à la température ordinaire.

Les alcalis en solution l'attaquent faiblement; mais leur action est très vive lorsqu'ils sont fondus. Le nitrate de potasse fournit une réaction assez faible, tandis que les carbonates alcalins fondus donnent naissance à des *silico-tungstates* alcalins avec incandescence.

Siliciure de cuivre. — On sait depuis Berzélius que si l'on chauffe fortement au chalumeau un mélange de cuivre et de silicium et que l'on traite ensuite la masse obtenue par un acide, on obtient un *squelette de silice*[1] ; Deville et Caron ont indiqué en 1863 (*Comptes Rendus*, t. XLV) la formation d'alliages de silicium et de cuivre, pouvant contenir jusqu'à 12 0/0 de silicium, et qu'ils désignent sous le nom d'*aciers de cuivre*. M. Vigouroux a pu également préparer ces alliages[2] en chauffant le silicium soit avec le cuivre, soit avec son oxyde au four à réverbère, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, ou encore à la forge Deville, dans des creusets de porcelaine isolés complètement des gaz provenant du foyer.

Les essais qu'il a effectués au four électrique sont particulièrement intéressants : dans ses recherches, il a fait réagir des mélanges de cuivre et de silicium bien purs ; la combinaison se produisait après quelques minutes, et l'on obtenait des masses métalliques fondues d'une parfaite homogénéité. M. Vigouroux a pu, en variant les proportions des deux substances, préparer toute une série d'alliages dont la teneur en silicium augmente d'environ 5 0/0 de l'un d'entre eux au suivant. Les alliages contenant 5 0/0 de silicium et au-dessous possèdent un éclat métallique d'une grande netteté : leur section est blanchâtre lorsqu'elle est fraîche, mais elle se ternit en présence de l'air en devenant jaunâtre; l'alliage à 10 0/0 de silicium est gris clair lorsque sa cassure est récente; à l'air, il devient rougeâtre et possède une plus grande dureté que le

1. Berzélius, *Annales de Chimie*, 2e série (1824).
2. Vigouroux, *Sur le siliciure de cuivre* (*Comptes Rendus*, 10 février 1896).

précédent; celui à 15 0/0 est gris d'acier, très dur et très cassant. Si l'on traite l'un quelconque de ces alliages par un acide, on obtient un sel de cuivre et de la silice; ils sont complètement exempts de silicium libre et très homogènes.

Lorsque la teneur en silicium s'approche de 20 0/0, ils deviennent hétérogènes, et présentent une cassure brillante à reflets violacés sur certaines facettes, tandis que le reste de la pâte est blanchâtre; au fur et à mesure que l'on augmente la proportion de silicium, leur friabilité s'accentue également.

En soumettant des mélanges de silicium et de cuivre à 10 0/0 environ à l'action d'une haute température pendant un temps assez long de manière à réduire en vapeurs tout le cuivre en excès, M. Vigouroux a obtenu un culot qui, refroidi lentement, renfermait intérieurement des cristaux de formule $SiCu^2$, d'une grande netteté.

Ce siliciure de cuivre est très dur, cassant, gris d'acier sur une section fraîche, mais il prend la teinte rougeâtre si on l'expose pendant quelque temps au contact de l'air; sa densité est 6,9 à la température de 18°; il peut dissoudre le silicium en grande quantité et l'abandonne ensuite par refroidissement sous forme de lamelles. Le fluor l'attaque à la température ordinaire, le chlore avant le rouge. L'oxygène et l'air purs et secs n'ont aucune action sur lui à la température ordinaire; mais avant le rouge ils le transforment en silicate; l'air très humide réagit même à froid. Tous les hydracides secs l'attaquent; la potasse en solution le noircit; les carbonates alcalins fondus, seuls ou mélangés aux azotates, réagissent d'une façon complète lorsqu'on l'a très finement pulvérisé.

Siliciure de ruthénium. — MM. Moissan et W. Manchot ont obtenu ce siliciure en partant d'un échantillon de ruthénium métallique, qui a été réduit en poudre et mélangé avec du silicium cristallisé. Ce mélange était dans une nacelle de charbon au milieu d'un tube également en charbon; le poids total des matières contenait 1gr,5 de ruthénium et 7 grammes de sili-

cium. La fusion des produits s'est effectuée très rapidement; après un rapide dégagement de vapeur, le liquide reprend sa tranquillité. L'expérience, qui dure deux ou trois minutes seulement avec un courant de 600 ampères sous 120 volts, est alors arrêtée.

La masse métallique que l'on obtient ainsi est très bien fondue; on la pulvérise et on la traite successivement par une lessive de soude et par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Les cristaux qui restent alors sont brillants, blanchâtres et mélangés à une certaine quantité de siliciure de carbone dont on peut d'ailleurs les débarrasser par l'iodure de méthylène, leur densité étant très différente.

On peut obtenir des cristaux encore plus purs en chauffant dans un creuset de charbon, au four électrique, un mélange composé de 1gr,5 de ruthénium, 15 grammes de silicium et 5 grammes de cuivre ; la réaction s'effectue avec la plus grande régularité à la température d'ébullition du siliciure de cuivre, et les cristaux de siliciure de ruthénium que l'on obtient après le même traitement que précédemment ne contiennent pas de siliciure de carbone; ils répondent à la formule SiRu.

Les cristaux de siliciure de ruthénium se présentent sous forme de prismes terminés par des pyramides, ou de dendrites à arêtes bien nettes ; ils sont très brillants, possèdent une densité de 5,4 à la température de 4°, une couleur blanche et un aspect métallique; leur dureté est très grande, car ils rayent facilement le cristal de roche, la topaze et le rubis ; ils peuvent se volatiliser dans le four électrique.

Au point de vue chimique, le siliciure de ruthénium est un composé très stable ; cependant le fluor, le chlore, le brome, l'iode l'attaquent à des températures plus ou moins élevées. Lorsqu'il est brusquement chauffé, il brûle dans l'oxygène avec une belle incandescence. Les acides ne l'attaquent pas tous à leur température d'ébullition; le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique ne réagit pas à la température ordinaire et ne l'attaque que très lentement à chaud.

Enfin, bien que l'hypochlorite de potassium attaque très faci-

lement le ruthénium métallique, il n'exerce aucune action sur son siliciure.

Siliciures de vanadium. — Il existe deux siliciures de vanadium renfermant des quantités différentes de silicium et de métal, que MM. Moissan et Holt ont préparés successivement[1]; ces deux siliciures répondent aux formules VSi^2 et V^2Si, et nous allons les étudier séparément :

1° *Siliciure de vanadium, de formule* VSi^2. — Pour préparer ce composé, MM. Moissan et Holt ont chauffé pendant cinq minutes environ au four électrique, avec un courant de 600 ampères sous 50 volts, un mélange d'oxyde vanadique, V^2O^3 et de silicium pur et cristallisé, ce dernier y étant en beaucoup plus grande quantité (un peu plus de 5 fois le poids de l'oxyde vanadique); la réaction qui se passe dans ces conditions est la suivante :

$$2V^2O^3 + 11Si = 4Si^2V + 3SiO^2.$$

En raison de la facilité de volatilisation des composés du vanadium, MM. Moissan et Holt ont réduit la durée de la chauffe et ont employé, dans une seconde expérience, un courant de 1.000 ampères sous 50 volts. Après deux minutes de chauffe, le culot obtenu est traité successivement par la potasse et par l'acide nitrique ou sulfurique. En renouvelant plusieurs fois ces traitements, et en séparant ensuite par le bromoforme les quelques lamelles de graphite qui peuvent être mélangées au produit, on obtient un silicjure tout à fait pur.

Ce siliciure de vanadium a l'aspect de prismes brillants à éclat métallique, ayant une densité de 4,42, rayant facilement le verre, fondant et se volatilisant au four électrique. Il est insoluble dans l'eau, la benzine, l'éther et l'alcool; son véritable dissolvant est le silicium ou le siliciure de cuivre fondus. Il est très stable : la potasse et l'ammoniaque en solution ne l'at-

1. Moissan et Holt, *Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium* (*Comptes Rendus* 15 juillet 1902) et *Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium* (29 septembre 1902).

taquent pas : il en est de même des acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique et des mélanges d'acide nitrique et chlorhydrique ou d'acide nitrique et sulfurique. Par contre, l'acide fluorhydrique étendu l'attaque immédiatement à la température ordinaire.

Il brûle avec incandescence dans le fluor et fournit avec le chlore un liquide brun foncé se solidifiant à — 38°, en une masse cristalline rouge ; le brome l'attaque au rouge en donnant différents composés, parmi lesquels nous signalerons le bromure VBr^3, le tribromure de vanadyle VO^2Br^3, le bromure de silicium Si^2Br^6. L'oxygène, le soufre et l'acide sulfhydrique ne l'attaquent que très lentement à la température de fusion du verre. Les métaux exercent sur ce composé des actions diverses : c'est ainsi que le cuivre fondu en décompose complètement une faible quantité en produisant un siliciure de cuivre et un alliage de cuivre-vanadium. L'argent et l'étain ne le décomposent que partiellement en fournissant du silicium et du vanadium.

2° *Siliciure de vanadium, de formule* V^2Si. — Ce siliciure a été obtenu en maintenant dans la préparation précédente un excès d'oxyde vanadium ; en chauffant au four électrique un mélange de 120 grammes d'oxyde de vanadium et de 14 grammes de silicium au moyen d'un courant de 1.000 ampères sous 50 volts, la quantité d'oxyde employée est quatre fois supérieure à celle qui est nécessaire pour former ce siliciure, d'après l'équation suivante :

$$2V^2O^5 + 5Si = 2V^2Si + 3SiO^2.$$

On peut employer l'acide vanadique et prendre dans ce cas un poids d'acide dix fois plus grand que celui qui est indiqué par l'équation suivante :

$$2V^2O^5 + 7Si = 2V^2Si + 5SiO^2.$$

Le lingot de siliciure que l'on obtient au moyen de l'un quelconque de ces deux procédés est réduit ensuite en petits

fragments et soumis à l'action de l'acide sulfurique et de l'eau, puis grossièrement pulvérisé et maintenu dans une solution bouillante de potasse à 10 0/0. Au moyen du bromoforme, on peut séparer les quelques cristaux de graphite mêlés à la masse.

MM. Moissan et Holt ont également préparé ce siliciure par l'action du silicium sur le carbure de vanadium; ils ont chauffé un mélange de vanadium, de silicium et de carbone dans des proportions répondant à l'équation chimique suivante :

$$2V^2O^3 + 2Si + 3C = 2V^2Si + 3CO^2;$$

mais il convient d'augmenter de 1/10 environ le poids de l'oxyde V^2O^3. En soumettant pendant quatre minutes ce mélange placé dans un creuset de charbon à l'action d'un courant de 500 ampères sous 50 volts, on obtient un culot renfermant un mélange de siliciure V^2Si et de carbure VC. Pour détruire le carbure, on chauffe la masse concassée pendant plusieurs heures avec de l'acide nitrique étendu, puis avec de la potasse à 10 0/0, et l'on obtient ainsi le siliciure de vanadium pur.

Enfin, le siliciure de vanadium a été préparé par le siliciure de cuivre maintenu à son point d'ébullition en faisant réagir un excès de vanadium sur le silicium. Pour cela, un mélange composé de 15 parties d'oxyde de vanadium, 7 de silicium et 2 de cuivre a été chauffé au four électrique dans un creuset de charbon pendant quatre minutes, avec un courant de 700 ampères sous 50 volts; le bain liquide obtenu renfermait une solution de siliciure de vanadium V^2Si dans un mélange de siliciure de cuivre et d'un alliage cuivre-vanadium. Après différentes réactions, on obtient le siliciure de vanadium contenant une certaine quantité de siliciure de carbone.

Les cristaux de siliciure de vanadium V^2Si rayent facilement le verre; ils fondent dans le four électrique à une température plus élevée que le siliciure VSi^2. Sa composition, sa densité, qui est de 5,48 à la température 17°, sa couleur blanche

rappelant celle de l'argent, son attaque plus facile par le fluor, le chlore, et surtout le brome, l'action de l'acide chlorhydrique et enfin sa facile décomposition par le silicium fondu sont autant de propriétés qui le distinguent nettement du siliciure VSi^2.

Siliciure de carbone. — M. Moissan a montré que, lorsqu'on met en présence de la silice une certaine quantité de charbon, il se produit, outre le silicium dont nous avons parlé précédemment, une certaine quantité d'un composé formé de carbone et de silicium et qui n'est autre que du *siliciure de carbone*. Ce corps avait déjà été préparé par M. Schützenberger, à l'état amorphe, en chauffant au rouge vif des cristaux de silicium dans un courant d'hydrogène chargé de vapeurs de benzine. M. Schützenberger a de plus indiqué en 1892, l'existence de nombreux composés contenant du silicium et du carbone unis à de l'oxygène, du soufre ou de l'azote. M. Moissan a pu, au moyen de son four électrique[1], préparer le siliciure de carbone de quatre manières différentes.

1° *Combinaison directe du silicium et du carbone.* — En essayant de faire dissoudre le carbone dans du silicium fondu, M. Moissan avait déjà obtenu, avant l'invention de son four électrique, le siliciure de carbone, au moyen d'un four à vent, en cristaux atteignant une longueur de plusieurs millimètres. Le même composé se prépare très simplement au four électrique en chauffant un mélange contenant 12 parties de carbone et 28 de silicium. Les cristaux que l'on obtient dans ces conditions forment une même masse, et on peut les purifier en les maintenant d'abord dans un mélange à l'ébullition d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique monohydraté, puis en les traitant par le chlorate de potassium et l'acide nitrique mélangés; l'aspect de ces cristaux est généralement jaune; mais ils peuvent cependant être complètement transparents et présenter quelquefois la belle teinte bleue du saphir. Pour obtenir des cristaux

1. Moissan, *Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé* (*Comptes Rendus*, 25 septembre 1893).

bien transparents, il faut que l'expérience se fasse très rapidement dans un creuset de charbon fermé et que le silicium employé ne contienne que la plus faible quantité possible de fer.

2° *Cristallisation dans le fer en fusion.* — Pour obtenir le siliciure de carbone à l'aide de ce procédé, on chauffe dans le four électrique du siliciure de fer en présence d'un excès de silicium; on attaque, après l'expérience, la masse fondue par l'eau régale pour faire disparaître toute trace de fer. Après des traitements successifs par le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique et le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium, on obtient de très beaux cristaux de siliciure de carbone. M. Moissan les a obtenus également en chauffant au four électrique un mélange de fer, de silicium et de carbone ou de fer, de silice et de charbon.

3° *Réduction de la silice par le charbon.* — On chauffe au four électrique un mélange de charbon et de silice placé dans un creuset, et les cristaux qui se forment par le refroidissement de la masse fondue sont constitués par du siliciure de carbone très peu coloré, si l'on prend soin d'employer de la silice et du charbon très pur.

4° *Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium.* — Ce procédé très original de préparation de siliciure du carbone consiste à faire réagir à une très haute température la vapeur de silicium sur celle de carbone, en employant un petit creuset de charbon de forme allongée contenant du silicium; en portant la partie inférieure de ce creuset à la plus haute température du four électrique, on trouve, après l'expérience, des cristaux prismatiques de siliciure de carbone; ceux-ci sont très peu colorés, très durs et très cassants.

Propriétés du siliciure de carbone. — D'après M. Moissan, le siliciure de carbone cristallisé est un composé des plus stables, car il résiste aux réactifs les plus puissants. M. Schützenberger avait, du reste, déjà établi cette propriété pour le siliciure amorphe. Lorsqu'il ne renferme pas de fer, il est complètement incolore; ses cristaux, qui sont d'une grande netteté, ont

parfois la forme d'hexagones réguliers, et ne possèdent que rarement des stries parallèles et des impressions triangulaires (*fig.* 174 à 178). Leur densité est de 3,12; ils sont doués d'une très grande

Fig. 174 à 178. — Cristaux de siliciure de carbone.

dureté, car ils rayent avec la plus grande facilité l'acier chromé et le rubis, en produisant des raies très nettes et très profondes.

L'oxygène n'a aucune action sur eux, même lorsqu'on chauffe quelques cristaux à 1.000° dans un courant de ce gaz : le soufre en vapeur ne les attaque pas non plus à 100°; le chlore agissant sur eux à 600° pendant une heure et demie produit une attaque superficielle très faible, mais, à 1.200°, l'attaque est complète. Le nitrate et le chlorate de potassium ne donnent lieu à aucune réaction.

Au contraire le chromate de plomb réagit sur le siliciure de carbone; de même, la potasse fondue le désagrège et finit par le dissoudre complètement après une heure de chauffage au rouge sombre; il se forme dans ce cas du carbonate et du silicate de potassium.

En analysant le siliciure de carbone obtenu par les différents procédés que nous avons indiqués, M. Moissan a obtenu 69,85 0/0 de silicium et de 30 0/0 de carbone, ce qui indique que le produit obtenu correspond à la formule SiC; à la température de l'arc électrique et dans les conditions où l'on s'est placé, il ne se produit donc qu'une seule combinaison du silicium et du carbone, la plus simple, celle qui est constituée par l'union d'une molécule de chaque élément. M. Moissan vient de mentionner l'existence du siliciure de carbone dans la météorite de Cañon Diablo.

Carborundum. — La grande dureté du siliciure de carbone, la facilité de sa préparation et surtout la faible dépense qu'oc-

casionne l'achat des matières premières qui le constituent (silice et charbon) ont porté certains industriels à entreprendre une fabrication d'une substance formée de siliciure de carbone et qui est appelée à un grand avenir. En effet, jusqu'à ces dernières années, les produits les plus employés pour le polissage étaient par ordre de dureté, c'est-à-dire de valeur technique : le *diamant*, le *saphir*, le *rubis*, le *corindon*, l'*émeri*, le *tripoli*, et le *rouge d'Angleterre;* mais le prix élevé des pierres précieuses en a rendu, dans l'industrie, l'emploi prohibitif, et l'on s'en est tenu jusqu'ici au corindon et à l'émeri. On voit, d'après cela, quel bénéfice considérable l'industrie réaliserait si l'on mettait à sa disposition une substance qui aurait une dureté à peu près égale à celle du diamant, et dont le prix ne dépasserait pas celui du corindon. Eh bien, M. Acheson a découvert un produit chimique artificiel, composé principalement de carbone et de silicium, auquel il a donné le nom de *carborundum;* ce mot est formé de la réunion des deux mots *carbone* et *corindon;* il a été ainsi dénommé parce que sa dureté est intermédiaire entre celle de ces deux minéraux; le carborundum renferme une notable quantité de siliciure de carbone cristallisé.

Premières recherches de M. Acheson sur le carborundum. — Le premier four destiné à la fabrication industrielle du carborundum se composait d'une simple marmite en fer garnie intérieurement de carbone; on y plaçait un mélange d'argile et de coke, dans lequel on faisait pénétrer une tige de charbon. Le courant qu'on envoyait dans l'appareil était suffisamment intense pour fondre le mélange ou tout au moins le porter à une température très élevée, en utilisant comme électrodes le crayon de carbone, d'une part et la marmite, de l'autre. Lorsqu'on supprimait le courant et que le four électrique était suffisamment refroidi, on trouvait autour du crayon de charbon des cristaux bleus très brillants.

Les fours furent ensuite construits en briques de $25 \times 10 \times 10$ centimètres; les conducteurs étaient constitués

par des baguettes de charbon pouvant être déplacées, de manière à pouvoir faire varier la distance qui sépare leurs extrémités et par suite la longueur de l'arc jaillissant entre elles, Ces fours à arc, dans lesquels l'élévation de température se manifestait principalement au voisinage des pointes des baguettes, furent remplacés à leur tour par des fours à incandescence, les seuls en usage aujourd'hui.

Dans ce but, M. Acheson introduisit dans ses fours une masse compacte ou *noyau*, formé de coke granulé, qui livrait passage au courant; en donnant à ce noyau une section convenable, on pouvait lui communiquer par le passage du courant une température suffisamment élevée pour que le mélange des matières premières qui l'entourait fût converti en carborundum. M. Acheson avait supposé au début de ses recherches que le composé obtenu était constitué par une combinaison d'aluminium et de carbone; mais il se rendit compte bientôt que la quantité et la qualité de carborundum obtenu étaient d'autant plus avantageuses que la proportion de silice dans le mélange était plus grande.

Il remplaça alors l'argile par du sable très pur uniquement constitué par du quartz, tel que celui qui est employé dans la fabrication des verres à vitres, et il obtint de meilleurs résultats. L'addition d'un peu de sel marin au mélange facilitait en outre le fonctionnement des fours. Enfin, comme le dégagement des gaz au cours de la fabrication lui causait des ennuis, il ajouta au mélange une certaine proportion de sciure de bois, afin de le rendre poreux et de permettre aux gaz de se dégager plus facilement. La production de ces premiers fours ne dépassait pas 115 grammes par jour environ.

Préparation industrielle du carborundum dans le four électrique Acheson. — Pour fabriquer industriellement le carborundum, M. Acheson opère aujourd'hui de la manière suivante :

Les matières premières employées sont : le *coke pulvérisé*, le *sable*, le *sel marin* et la *sciure de bois;* 20 parties de coke

sont mélangées avec 29 de sable et l'on ajoute à ce mélange 2 parties de sciure de bois et 5 de sel marin. Le four électrique qui sert à cette préparation se compose d'un immense parallélipipède ayant environ 6 mètres de longueur, 1^{m},75 de largeur et 1^{m},50 de hauteur (*fig.* 179). Les petits côtés du four sont construits une fois pour toutes et sont composés de briques réfractaires formant une épaisseur de 60 centimètres. Au centre de chacun de ces deux murs est disposée une plaque de fer percée de 60 ouvertures environ, dans lesquelles passent les électrodes ayant 0^{m},75 de longueur et 0^{m},075 de côté. L'intervalle compris entre toutes ces tiges est rempli de graphite fortement tassé, de telle façon que le tout forme une seule masse à laquelle on amène le courant par quatre câbles de grande section réunies à la plaque de fer.

Les autres côtés du four sont également construits en briques réfractaires; après chaque opération on les démolit, car, pendant la fabrication, il s'est formé des incrustations à la surface des briques, et celles-ci doivent être désunies et nettoyées avant de servir à une nouvelle opération, car les incrustations produisent, en raison de leur conductibilité, une dérivation du courant.

Pour mettre l'appareil en fonctionnement, on commence par le remplir aux 4/5 avec le mélange indiqué plus haut, en ayant bien soin de réserver au moyen de plaques de tôle, une rigole entre les deux électrodes; dans cette rigole on place environ 400 kilogrammes de coke granulé, et l'on achève de remplir le four avec le mélange à traiter; la partie centrale est haussée en forme de dos d'âne, de telle façon que la hauteur définitive des matières soit, au centre, de 2^{m},40 environ; le coke constitue une âme semi-conductrice de 4^{m},2 de longueur et de 0^{m},55 de diamètre.

Chaque four absorbe environ 1.000 chevaux : ils sont au nombre de 10, et chaque opération dure trente-six heures. A l'usine de Niagara Falls, le courant arrive sous la tension de 2.200 volts; un transformateur le ramène à 185 volts, et un régulateur permet de faire osciller la tension entre 100 et

260 volts. La résistance est très grande au début; mais au fur et à mesure que le coke s'échauffe, sa résistance diminue, et l'on règle la tension jusqu'à ce qu'on obtienne une marche régulière; lorsque le charbon servant à la confection de l'âme a servi plusieurs fois, l'opération se fait plus rapidement, car le coke s'est transformé peu à peu en graphite; en une heure, on peut alors effectuer facilement une opération.

Dès que le four commence à chauffer, on voit se dégager de l'oxyde de carbone par toutes les fissures, et celui-ci vient brûler au contact de l'air : il a pris naissance dans la réduction de la silice par le charbon.

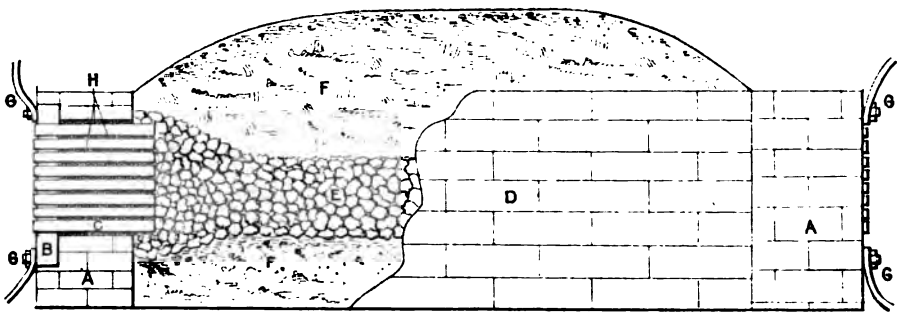


Fig. 179. — Four électrique à carborundum.

Quand une opération est terminée, on détache les câbles conducteurs de la plaque de fer, et l'on met aussitôt en marche le four suivant, pendant qu'on laisse refroidir celui qui vient de fonctionner. On démolit alors celui-ci, on enlève les substances n'ayant pas servi, puis la couche de carborundum amorphe et enfin celle de carborundum cristallisé; le coke constituant l'âme a changé d'aspect et s'est partiellement transformé en graphite. Autour de l'âme se trouvent des cristaux de carborundum.

Traitement du carborundum après sa fabrication au four électrique. — Lorsque le carborundum a été retiré du four, il est soumis à un broyage dans une sorte de cuvette en fer, dans

laquelle deux lourdes meules sont en mouvement ; après cette première opération, on le soumet à l'action de l'acide sulfurique qui a pour but de détruire les impuretés qu'il peut contenir; ce traitement dure plusieurs jours. Le carborundum est ensuite lavé avec soin, séché et classé suivant sa grosseur ; il y a environ 20 grosseurs de cristaux. L'acide qui a servi au lavage des cristaux est amené dans une série de réservoirs destinés à recueillir les poudres fines, qui sont ensuite utilisées pour la production des « farines » et des poudres lavées à la main.

La densité du carborundum étant 3,24, elle est par suite inférieure à celle de l'émeri ; il s'ensuit que le prix de carborundum paraît moins élevé que celui de l'émeri, puisqu'une meule de carborundum est beaucoup plus légère qu'une meule d'émeri de même dimension ; mais malgré cela il est plus cher, ce qui n'empêche pas d'ailleurs qu'il se vende tout de même beaucoup à cause de ses qualités inappréciables.

Propriétés et usages du carborundum. — M. Acheson a produit dans son four électrique de magnifiques blocs de carborundum cristallisé, garnis de géodes tapissées de cristaux bleu violet et possédant des reflets métalliques irisés de toute beauté. Les cristaux qui peuvent atteindre 1 ou 2 centimètres de longueur, ont la forme de prismes plus ou moins aplatis. Une seule opération donne environ 2.000 kilogrammes de carborundum ; l'usine de Niagara Falls a produit 884.239 kilogrammes de cette matière, en 1899, soit en moyenne 1.000 tonnes par an, en utilisant deux séries de fours et une puissance de 2.000 chevaux; l'usine de l'Arbine, située au village de la Bathie (Savoie), à 20 kilomètres d'Albertville (Savoie) fonctionne depuis 1894; la force motrice lui est fournie par une des nombreuses chutes d'eau de la région : les cristaux qu'elle obtient sont très brillants et d'une fort belle teinte verdâtre ; les lapidaires l'emploient couramment; mais la quantité de matière qu'elle produit annuellement est de beaucoup inférieure à celle qui est fabriquée en Amérique, aux usines

du Niagara. Enfin une troisième usine existe à Benatek, en Bohême.

Le principal usage du carborundum dans l'industrie serait de remplacer l'émeri, car, à poids égal, il produit un travail beaucoup plus considérable que ce dernier ; l'inconvénient du carborundum est de ne pouvoir, comme l'émeri, être aggloméré au caoutchouc; en effet il est très facilement clivable et ses arêtes très aiguës coupent l'agglomérant; c'est aussi à cause de ce grave défaut qu'on ne peut l'utiliser pour fabriquer des toiles ou des papiers, le support se trouvant rapidement coupé. Pour remédier à ces inconvénients, on peut utiliser comme agglomérant la pâte à porcelaine ou un produit semblable ; mais alors les frais de fabrication et de cuisson rendent le produit beaucoup plus cher que l'émeri.

La première application du carborundum a été la taille et le polissage du diamant, opération qui ne se faisait jusqu'ici qu'avec l'*égrisée* ou poussière de diamant. Il peut également servir à faire des limes, des meules, des molettes ; il est employé dans le travail du verre, du cristal, des métaux durs, l'affûtage des scies, le polissage du granit; on l'utilise en général pour la fabrication de tous les articles dans lequel on se sert de l'usure pour produire le polissage. On l'a enfin essayé pour remplacer le ferro-silicium dans l'industrie du fer.

Siloxicon. — Ce produit dont la production est toute récente a été obtenu par M. Acheson par la réduction partielle des silicates au moyen du charbon. Ce corps est formé de carbone, de silicium et d'oxygène; il possède une structure amorphe et une teinte gris verdâtre à la température ordinaire ; mais, vers 150°, il prend une couleur jaune clair. Il est réfractaire au feu, insoluble dans le fer en fusion et insensible à l'action des scories basiques ou acides; en outre il possède un degré de plasticité très élevé sans que l'on ait besoin d'ajouter un corps étranger à sa composition. On l'obtient au four électrique à une température plus basse que celle qui est nécessaire pour produire le carborundum.

Le siloxicon peut être avantageusement employé dans les ouvrages en maçonnerie réfractaire, dans le doublage des fours et des cornues, dans la fabrication des tuyères et des moufles. En métallurgie, il peut rendre de grands services, car on ne connaît encore aucune autre substance qui, étant à la fois réfractaire, insoluble dans le fer fondu et insensible à l'action des scories et des gaz perdus, possède également une grande plasticité : sa température d'oxydation est, d'après M. Acheson, de 1.468°.

Une analyse de siloxicon[1] a donné les résultats suivants :

Silicium	46,26
Aluminium	0,33
Fer	0,50
Calcium	0,16
Magnésium	0,07
Carbone	21,11
Oxygène (par différence)	31,57
	100,00

ce qui permettrait approximativement d'attribuer la formule SiCO à cette substance.

1. *L'Électricien*, 28 janvier 1905.

CHAPITRE XIII

APPLICATION DU FOUR ÉLECTRIQUE A LA FABRICATION INDUSTRIELLE DE COMPOSÉS SPÉCIAUX

Fabrication du verre au four électrique. — Fours Becker. — Four Voelker. — Four Bronn. — Four à arc auxiliaire. — Fours divers pour la fabrication électro-thermique du verre. — Alumine. — Corindon. — Rubis. — Alundum. — Borures métalliques. — Borures de carbone. — Phosphures. — Séléniures. — Arséniures. — Azotures. — Glucine. — Phosphore. — Fours électriques Parker et Readmann pour la fabrication du phosphore. — Procédé de Dile. — Sulfure de carbone. — Four électrique Taylor. — Baryte. — Four Bradley et Jacobs. — Cyanate de calcium. — Arsenic. — Application de l'arc électrique à la fabrication des nitrates.

Fabrication du verre au four électrique. — Généralités. — Les verres sont, comme chacun le sait, des silicates doubles, résultant de l'union d'un silicate alcalin, tel que le silicate de potassium ou de sodium, avec un silicate de chaux, pour les verres ordinaires, ou un silicate de plomb pour le cristal ; le mélange des deux silicates a pour but de produire un verre peu fusible, insoluble et n'ayant pas de tendance à la cristallisation ; en effet, le silicate alcalin, employé seul, donnerait un verre fusible, soluble dans l'eau et s'altérant facilement ; de même le silicate de calcium seul tendrait à cristalliser ; en faisant un mélange de ces deux substances, on remédie aux inconvénients qu'elles présentent séparément et l'on obtient un verre possédant toutes les qualités que demande son emploi dans l'industrie.

Les verres se divisent en deux grandes catégories : les verres ordinaires et les verres à base de plomb ; les premiers se ramènent

à quatre types principaux : le *verre à vitres* est un silicate double de sodium et de calcium, obtenu en fondant ensemble 10 parties de sable fin, 4 parties de craie blanche et 3 parties de sulfate de soude ; sa couleur est verdâtre ; il peut être employé comme verre à glace et comme verre armé (il est alors solidifié autour d'un treillis de fer) ; le *verre de Bohême* diffère du précédent

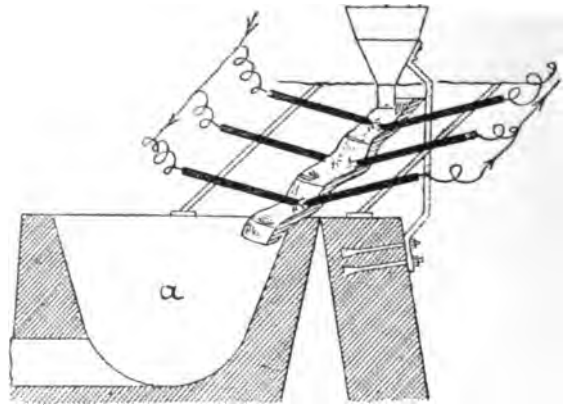


Fig. 180. — Four électrique pour la fabrication du verre (système Becker).

par la substitution de la potasse à la soude ; il est fabriqué en fondant ensemble 13 parties de quartz, 2 parties de chaux vive et 6 parties de carbonate de soude ; il est parfaitement incolore, transparent, léger, peu fusible et très peu altérable : ce sont ces qualités qui lui donnent sa valeur ; le *crown-glass* contient plus de potasse et de chaux que le verre de bohême ; on l'emploie principalement dans la construction des instruments d'optique ; enfin le *verre à bouteilles* est constitué par la fusion d'un mélange de sable ferrugineux, de calcaire, d'argile marneuse, de sulfate de soude et de débris de verre ; c'est à l'oxyde de fer qu'il contient qu'il doit sa coloration verdâtre.

Les verres à base de plomb comprennent : le *cristal*, qui est un silicate double de potassium et de plomb ; le *flint-glass*, qui est plus riche en oxyde de plomb que le précédent ; le *strass*, qui contient encore plus d'oxyde de plomb et qui sert

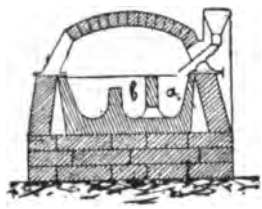
à imiter le diamant ; l'*émail*, qui est un cristal rendu opaque, et que l'on colore ensuite par des oxydes métalliques.

La fabrication du verre au moyen du four électrique est une des plus récentes applications de celui-ci ; dans cette fabrication, il est nécessaire de posséder une source d'énergie calorifique considérable et d'utiliser des dispositifs permettant d'empêcher les impuretés de la combustion de se mélanger à la masse fondue, afin d'obtenir un produit doué d'une transparence parfaite ; le four électrique produisant une quantité de chaleur beaucoup plus considérable que celle que l'on peut obtenir par n'importe quel autre procédé, il était tout indiqué pour la préparation du verre; les découvertes de Nernst sur la conductibilité des terres chauffées à un certain degré de température ont permis de développer et de perfectionner les procédés de fabrication du verre par l'électricité que nous allons étudier. L'utilisation des chutes d'eau permettant en outre d'installer des usines dans des conditions économiques et dans des régions éloignées de centres producteurs de combustible, donne de plus à cette question un véritable intérêt.

D'après M. Weight, l'idée première de fabriquer du verre par l'électricité est originaire d'Allemagne, où elle fut brevetée par S. Reich et Cie, en 1881. Dans le brevet qu'il prit à Berlin, il spécifiait que son procédé consistait à faire tomber le mélange des matières premières à travers un tamis de fils de platine portés au rouge par le passage d'un courant électrique ; le four qu'il employait était ainsi du type à résistance et comprenait principalement un creuset de charbon ouvert à sa partie inférieure et garni intérieurement d'un réseau de fils de platine ; le mélange qui traversait le creuset était fondu par la chaleur développée et tombait dans des récipients disposés au-dessous ; cet appareil n'a reçu aucune application industrielle.

Fours électriques Becker pour la fabrication du verre. — Quelques années après ces premiers essais, une Société du nom de Becker se constitua à Cologne dans le but

de préparer et de travailler le verre par l'électricité d'une façon pratique ; l'appareil qui fut mis en essai était constitué par un four électrique à arc tel que celui représenté par la figure 180. Les matières premières, préalablement mélangées, sont introduites dans l'appareil par une trémie de chargement et tombent ensuite sur une succession de trois arcs situés à des étages différents. Sous l'action de la chaleur fournie par ces arcs, le mélange entre en fusion et tombe dans une auge *a* où il est affiné et receuilli pour être travaillé. Il est utile que



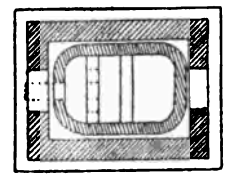


Fig. 181 et 182. — Disposition des auges destinées à affiner le verre dans le four Becker.

l'auge d'affinage soit à une température assez élevée ; au début, on utilisait un foyer auxiliaire pour la chauffer, mais on s'est vite aperçu qu'il y avait dans ce procédé une production de chaleur inutile et qu'on pouvait facilement remplacer ce foyer par l'utilisation de la chaleur perdue du four. Au moyen du dispositif employé, l'appareil pouvait fonctionner continuellement.

Comme la masse de verre fondue renfermait toujours une certaine quantité de grumeaux, ne permettant pas de l'employer telle quelle, on lui faisait subir une recuisson dans une deuxième auge, et le verrre, une fois purifié, pénétrait dans la troisième auge ; les figures 181 et 182 permettent de se rendre compte de la marche du verre fondu.

Les trois paires d'électrodes étaient constituées par des charbons ayant un diamètre de 35 millimètres et une longueur de 40 centimètres ; il arrivait très souvent qu'un arc était interrompu pour une cause ou pour une autre, ou que deux électrodes d'un même arc venaient à se toucher ; l'alternateur

subissait alors de fortes variations de charge, et, par suite, il devait posséder une puissance supérieure à celle qui était régulièrement nécessaire.

Différentes modifications ont été successivement apportées à ce four qui, comme on le voit, présentait beaucoup d'inconvénients. On chercha d'abord à réduire autant que possible

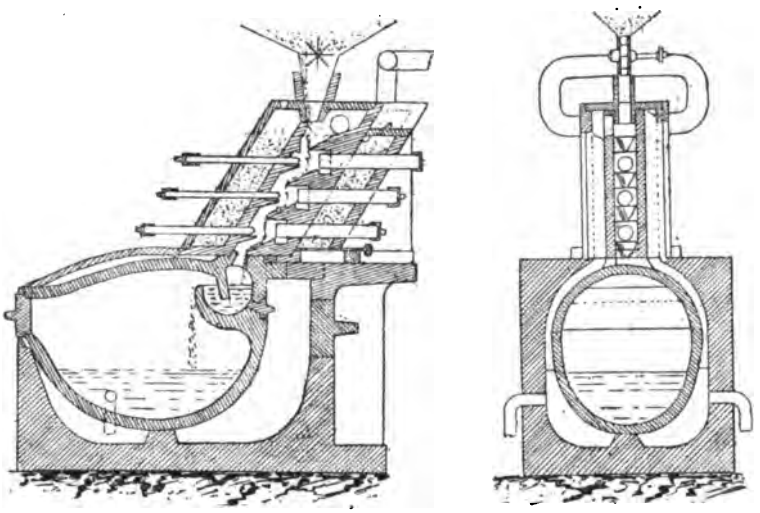


Fig. 183 et 184. — Modifications apportées au four Becker (coupes longitudinale et transversale du four).

l'usure des électrodes en diminuant l'accès de l'air dans l'appareil et en ne laissant qu'une seule ouverture pour permettre aux gaz de la réaction de se dégager. Comme on le voit très nettement par les figures 183 et 184, les arcs occupent la même position que précédemment, et le mélange arrive dans l'appareil au moyen d'une trémie disposée semblablement ; mais le canal destiné au passage du verre est beaucoup plus étroit et l'air ne peut que difficilement y pénétrer. Pour augmenter l'isolement des électrodes, on les fait glisser au milieu d'une masse très réfractaire, de manière à les maintenir en même temps dans une position fixe.

Plus tard, on substitua à l'arc constitué par deux électrodes

opposées des bougies Jablochkoff (*fig.* 185); mais, comme on devait s'y attendre, on n'obtint qu'un très mauvais résultat, et l'on revint aux fours ordinaires à arc.

Fours récents pour la fabrication électro-thermique du verre. — Dans une conférence faite à l'*Association des Ingénieurs électriciens sortis de l'Institut Montefiore de Liège*, M. Maurice du Welz a rendu compte d'expériences très intéressantes auxquelles il a assisté[1]. Bien que ces essais de laboratoire, faits sur une grande échelle, n'aient pas encore donné des résultats suffisants pour qu'on puisse les appliquer immédiatement dans l'industrie, ils permettent d'espérer qu'ils aboutiront bientôt à une heureuse solution.

L'usine électrique dont une faible partie seulement de l'énergie est destinée aux essais de fusion du verre possède deux alternateurs triphasés de 500 chevaux, excités chacun par une dynamo à courant continu de 120 volts; le laboratoire où se font les essais de fabrication électrique du verre se trouve à l'extrémité de la salle des machines; les courants triphasés arrivent du tableau général de distribution à trois transformateurs abaissant la tension à 120 volts; un second tableau sert à la mise en marche des fours électriques.

Chaque four n'utilise que le courant provenant d'une seule phase de l'alternateur. Le four actuel se compose (*fig.* 186 et 187) d'une succession d'arcs voltaïques dans lesquels s'opère la fusion du mélange des matières premières; cette masse, une fois fondue, s'écoule goutte à goutte dans une auge réfractaire chauffée par les procédés ordinaires. Le moufle réfractaire dans lequel se fait la fusion du mélange possède un fond disposé en gradins; les matières premières s'y déversent lentement et régulièrement par la partie supérieure à l'aide d'un entonnoir de chargement, et, au contact de la haute température des arcs, ils entrent peu à peu en fusion : les arcs sont produits par trois séries d'électrodes introduites de part et d'autre dans les

1. *Essais de production du verre par l'électricité*, par du Welz (*Bulletin de l'Association des Ingénieurs électriciens*, Liège, 1901, p. 181).

parois verticales du moufle. L'opérateur peut suivre la marche de l'expérience au moyen de deux regards pratiqués dans ces parois qui sont fermés en temps ordinaire par des bouchons en substance réfractaire.

Le réglage des arcs se fait à la main; sous le moufle se trouve une cuve en matière réfractaire, destinée à recevoir le

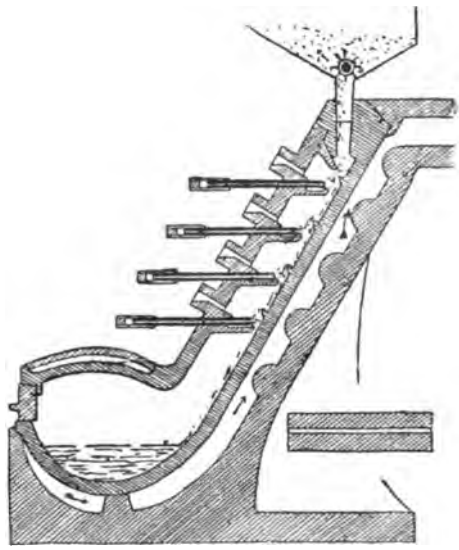


Fig. 185. — Four électrique à bougies Jablochkoff pour la fabrication du verre.

mélange lorsqu'il est fondu; elle est complètement enfermée dans la maçonnerie du four et est chauffée soit par du combustible, soit par des gaz; la mise en marche présente certains inconvénients, car, avant de faire l'essai, il faut chauffer environ deux heures la cuve d'affinage, ce qui occasionne une grande perte de temps et une dépense de combustible.

Les principaux défauts de cet appareil sont les suivants : tout d'abord le verre que l'on obtient dans ces conditions n'est, d'après M. du Welz, qu'un agglomérat amorphe inutilisable dans l'industrie et la quantité obtenue en est beaucoup trop faible (quelques grammes seulement en un quart d'heure);

ensuite les variations de puissance pendant la marche sont grandes et nombreuses ; elles tiennent au réglage fort primitif des électrodes et au mode d'introduction des matières premières, formant un amoncellement au voisinage de l'arc et modifiant ainsi la résistance du circuit et l'intensité du courant, enfin, aux interruptions de courant et aux courts-circuits se produisant de temps en temps.

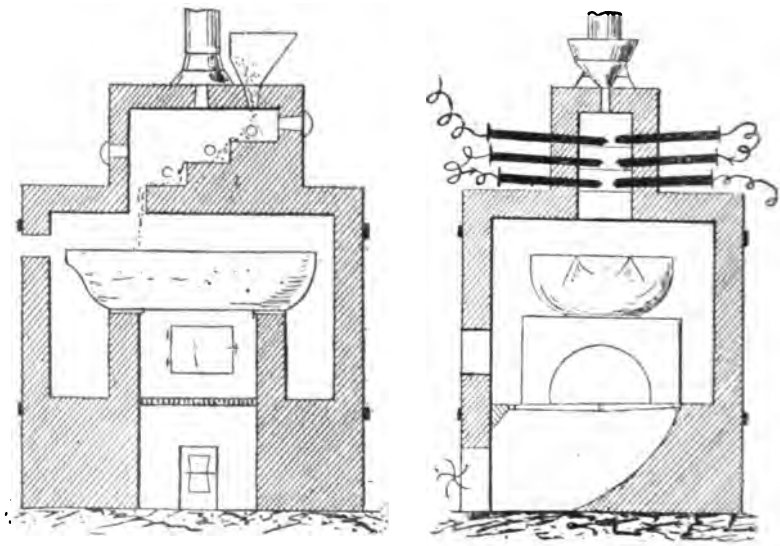


Fig. 186 et 187. — Four électrique pour la fabrication du verre (type actuel).

D'après les chiffres donnés à M. du Welz par l'ingénieur préposé aux essais, on trouverait que, par kilogramme de masse fondue, il faut une puissance de 7,5 chevaux environ aux bornes du four[1]. En admettant un rendement de 95 0/0 pour les canalisations, transformations, connexions, un rendement de 85 0/0 pour l'alternateur en marche, une consommation de 8 kilogrammes de vapeur par cheval effectif, et une quantité d'eau vaporisée par kilogramme de charbon égale à 8 kilogrammes, on trouve que la consommation de charbon par

1. *Fours électriques pour la fabrication du verre. L'Électricien* (1er février 1902).

kilogramme de matière fondue est de $9^{kg},3$; dans les fours ordinaires de verrerie, la consommation de charbon ne varie que de $0^{kg},5$ à $2^{kg},8$ par kilogramme de verre fondu. Il faut tenir compte cependant que les essais qui ont été ainsi effectués ne sont que des expériences de laboratoire ayant un très mauvais rendement; les inventeurs prétendent pouvoir arriver à obtenir la fusion de 1 kilogramme de verre avec seulement 1 ou $1^{kg},5$ de charbon.

Les perfectionnements à apporter à ces fours se résument de la manière suivante : il convient tout d'abord de modifier la construction des appareils, quant à la position respective des arcs, puis de supprimer le chauffage par le coke ou par les gaz hydrocarburés, ce chauffage devant pouvoir être obtenu électriquement. En plaçant la verrerie à proximité des chutes d'eau, on pourrait réaliser ainsi une économie et actionner les broyeurs, chargeurs, mélangeurs, etc..., par des moteurs électriques.

Afin d'éviter toute action électrolytique du courant sur la masse fondue, il faut éviter l'emploi du courant continu et donner la préférence au courant alternatif triphasé, celui-ci étant aujourd'hui beaucoup plus utilisé que le courant alternatif simple, pour actionner les différents moteurs de l'usine ; il faut également bien prendre garde au dépôt de cendres dû à la combustion des charbons, qui amène toujours une coloration plus ou moins accentuée de la masse vitreuse. Il faut enfin pouvoir régler automatiquement la position des charbons et la longueur des arcs et obtenir une température assez élevée pour provoquer l'épuration du verre et la précipitation des grumeaux, sans qu'elle soit pour cela trop prolongée, ce qui amènerait la dévitrification de la masse.

En construisant des fours basés sur ces considérations et perfectionnés grâce aux modifications que chaque industriel peut apporter lui-même, il y a lieu d'espérer que les difficultés que l'on rencontre aujourd'hui à la réalisation de cet appareil seront bientôt surmontées, et qu'on arrivera rapidement à d'excellents résultats.

Four électrique Voelker. — Le Dr Voelker a construit un four électrique pour la fabrication du verre [1], qui est représenté en coupe par la figure 188. Les matières premières une fois mélangées et réduites en poudre sont amenées à la partie supérieure de l'appareil par un transporteur *b*; ce mélange rencontre sur son trajet les couloirs *c* qui le laissent descendre dans des canaux *a*; de là il pénètre dans le canal *h* et

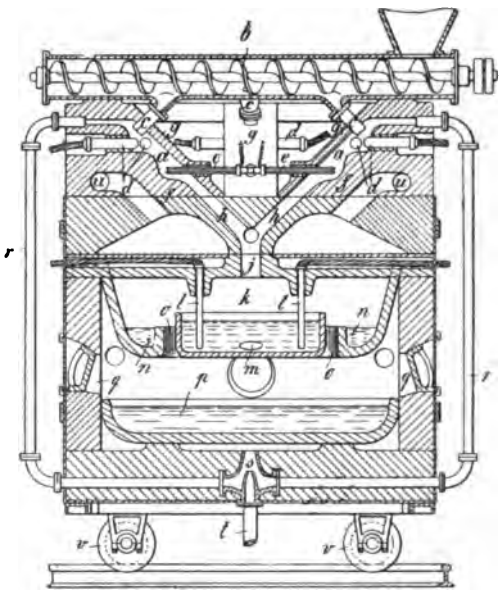


Fig. 188. — Four Woelker.

débouche par l'orifice *j*. Une série d'arcs se produisent à l'extrémité des bougies Jablochkoff *e* et entre les charbons *d*, et dégagent la quantité de chaleur nécessaire pour opérer la fusion des matières premières. Une fois fondu, le mélange tombe dans la cuve *k* qui sert à l'affiner ; dans ce but, deux électrodes *l* plongent dans la masse liquide et y amènent le courant ; une fois affiné, le verre passe dans un récipient annu-

1. Albert Granger, *les Procédés récents dans l'industrie du verre* (Bibliothèque du Mois scientifique et industriel), Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris.

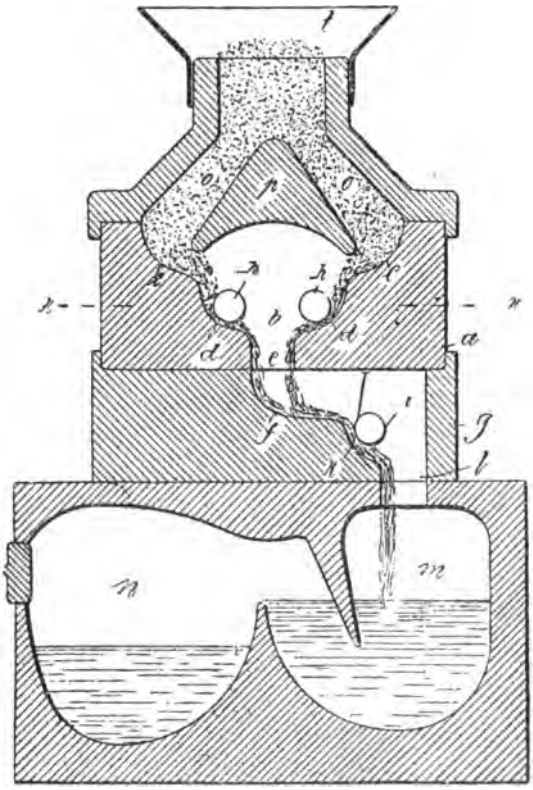


Fig. 189. — Four à arc auxiliaire (coupe verticale).

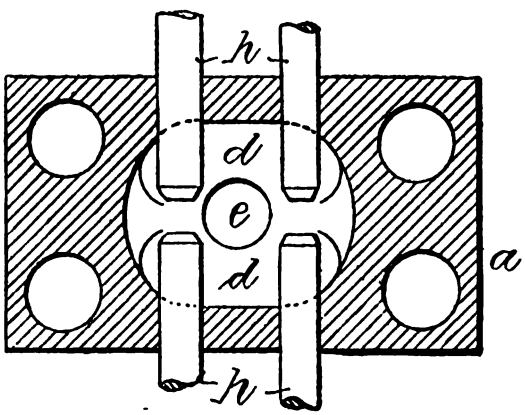


Fig. 190. — Four à arc auxiliaire (coupe horizontale).

laire *n* qui entoure la cuve *k*; lorsqu'il est rempli, la masse affinée s'écoule dans un bassin *p* placé à la partie inférieure du four, dans lequel on peut la puiser à l'aide de cannes pénétrant par les ouvertures *q*, qui sont fermées pendant la marche de l'opération.

Four à arc auxiliaire. — Ce four se compose d'un massif en maçonnerie à la partie supérieure duquel s'effectue le chargement des matières premières à l'aide d'une trémie; le mélange s'écoule ensuite de chaque côté d'une pièce *p* par les couloirs *o* et se chauffe au moyen de deux arcs *h*; la figure 189 représente une coupe verticale du four, et la figure 190, une section suivant *xx*; la masse fondue s'écoule en *e* et ensuite dans le réservoir *m* où elle se réchauffe au moyen d'un *arc auxiliaire*, qui a également pour mission de maintenir la partie inférieure de l'appareil à une température suffisamment élevée; après avoir rempli le réservoir *m*, le verre passe en *n* où il est complètement clair. Il faut, dans ce four comme dans les précédents, échauffer l'appareil avant de le mettre en fonctionnement, et la mise en marche n'a lieu que lorsque le creuset est assez chaud pour qu'un fragment de verre puisse y fondre; dans ce four, il existe différentes dispositions, non représentées sur la figure, qui sont destinées à obvier au refroidissement.

Four Johann Leïhne. — Dans ce four très récent et d'origine allemande, l'arc est combiné à un système de résistances et le four comprend trois parties : la partie supérieure constitue, en réalité, un four à arc pour fondre les matières premières, la partie intermédiaire contient des résistances de chauffe destinées à affiner la masse, et le verre coule finalement dans un réservoir ou bassin placé à la partie inférieure de l'appareil.

Pratiquement, le four se compose (*fig.* 191) d'un récipient A dont l'enveloppe extérieur *a* est inclinée vers le bas et doublée intérieurement d'une couche de terre réfractaire *c*; entre ces deux enveloppes se trouve un espace *b* que l'on remplit de subs-

tances très mauvaises conductrices de la chaleur, comme le verre pulvérisé. L'arc électrique jaillit à la partie inférieure du four entre deux électrodes positives et une négative ; l'électrode négative 1 est placée à angle droit avec les électrodes positives 2 et 3 ; en général les extrémités des électrodes posi-

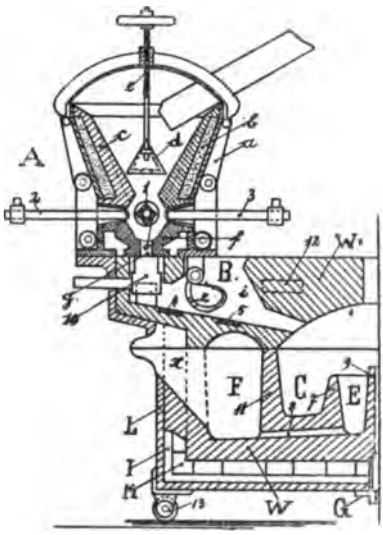


Fig. 191. — Four Johann Leïhne.

tives sont reliées entre elles, afin de former un seul groupe que l'on réunit électriquement au pôle positif d'une dynamo; l'intensité du courant peut être réglée au moyen de résistances, et l'ensemble des électrodes est disposé de telle façon que les matières premières puissent passer entre les parois *c* et les électrodes 1 et 2 d'un côté et entre les électrodes 1 et 3 de l'autre, pour venir en contact avec les arcs qui jaillissent entre ces électrodes. Une ouverture *g* est pratiquée à la partie inférieure du four, et en dessous, l'espace B présente un fond incliné dans lequel sont fixés les semi-conducteurs 4 et 5, qui ont pour mission de maintenir la masse de verre liquide à une température assez élevée, pour qu'elle puisse conserver toute sa

limpidité ; ces semi-conducteurs métalliques communiquent avec les pôles d'une dynamo.

L'électrode négative 1 est creuse et disposée de telle façon que ses arêtes opposées longitudinalement soient en face des pointes des charbons positifs, de manière à faciliter la formation des arcs. Une pièce prismatique *d*, maintenue par une tige et une vis à manette *e*, sert à régler l'introduction des matières premières dans le four, qui arrivent par un plan incliné.

Ce four fonctionne de la manière suivante : les matières premières, après avoir pénétré dans la chambre de fusion A glissent entre la pièce *d* et les parois *c* et viennent fondre entre les électrodes de charbon ; un mélange d'air et d'hydrogène pénétrant dans le four par l'électrode négative 1 s'enflamme au contact de l'arc et maintient ainsi cette électrode à une température très élevée, en même temps qu'elle provoque une plus grande longueur d'arc. Après avoir traversé l'espace *g*, la masse liquide arrive dans la chambre B, où elle se réchauffe grâce aux semi-conducteurs 4 et 5. Puis elle passe successivement dans les chambres C, E, F, où elle se purifie ; finalement elle s'écoule en *x*, d'où elle est évacuée lorsqu'elle est en quantité suffisante.

Four Bronn. — Dans cet autre type de four également allemand, les matières premières sont mélangées, après avoir été pulvérisées, à une substance capable de lier convenablement le mélange[1] ; cette substance, qui peut être du silicate de soude, de la chaux hydraulique ou même du plâtre, ne nuit pas à la pureté du verre ni à sa transparence. Le mélange ainsi préparé (*fig.* 192) arrive entre deux rouleaux de compression qui le laminent pour ainsi dire et le réduisent en feuilles ou tiges homogènes et pâteuses qui passent ensuite sur un second rouleau chauffé, dans le but d'enlever l'humidité qu'il pourrait contenir ; un plan incliné forme la plaque du four électrique comprenant plusieurs arcs à électrodes de charbon

1. *L'Électricien*, 18 janvier 1905.

et reçoit les feuilles; celles-ci peuvent traverser l'appareil à une vitesse déterminée par la rapidité de fusion et par suite de formation du verre.

Le four Bronn peut fonctionner sans interruption; la tige continue de matière brute est desséchée, avant de pénétrer dans l'appareil, par l'intermédiaire de plaques chauffées. Comme on le voit sur la figure 192, l'appareil destiné à effectuer le mélange des matières premières est en *a*; celles-ci, une

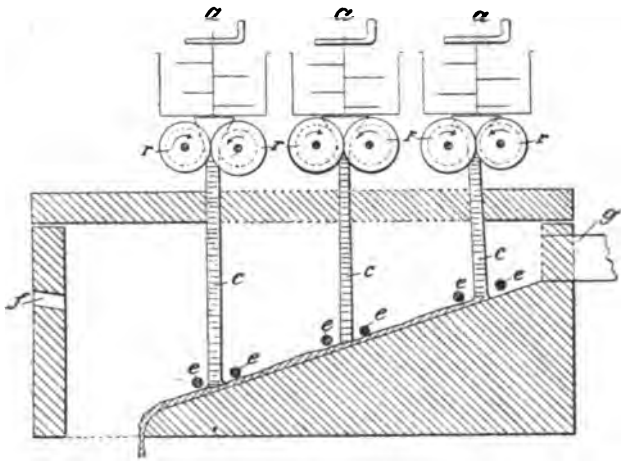


Fig. 192. — Four Bronn.

fois comprimées, passent entre les rouleaux *r* sous forme de rubans *c* et arrivent enfin entre les électrodes *e*; le four est muni d'une ouverture *f* destinée à permettre à l'ouvrier de suivre la marche de l'opération; lorsque le verre est complètement pur, il s'écoule de l'appareil, comme dans les fours précédents.

Grâce à cet appareil, on peut presque annuler les variations d'intensité du courant électrique et supprimer tout contact entre les matières fondues et les électrodes de charbon; on obtient ainsi un verre tout à fait incolore et absolument pur.

Alumine, corindon, rubis. — MM. Gin et Leleux ont imaginé un procédé qui permet d'obtenir de grandes quantités

d'alumine et de fabriquer très facilement le *corindon* et le *rubis*[1]. Pour cela ils portent à la température du four électrique un mélange d'alumine anhydre, Al^2O^3, et d'oxyde de chrome ; la proportion qui convient le mieux est : 97 parties d'alumine pour 3 parties de sesquioxyde de chrome.

Par l'action de la haute température de l'arc, les deux corps entrent en combinaison et forment un produit se présentant sous forme d'une masse caverneuse dont les parois sont tapissées de cristaux lamellaires de rubis roses et violacés. Si l'on prolonge la chauffe, la masse fondue d'alumine et de chromite d'alumine se volatilise, et l'on peut, en agissant sur cette vapeur, obtenir des cristaux rhomboédriques de rubis d'assez grande dimension.

Dans ce but, on munit le four électrique d'une ouverture dans laquelle pénètre un tube en matière réfractaire arrivant dans une chambre de condensation chauffée extérieurement par un foyer spécial, de manière que la température soit de 1.500° environ ; les vapeurs provenant de la masse du liquide en ébullition contenue dans le creuset du four électrique viennent se sublimer sur les parois du tube et de la chambre ; les cristaux que l'on obtient ainsi sont microscopiques et, si l'on veut obtenir des cristaux assez gros, il faut faire intervenir une action minéralisatrice. Le meilleur moyen d'arriver à ce résultat consiste à faire arriver un courant d'air chargé d'humidité dans l'axe du tube, en même temps que l'on fait pénétrer dans le creuset, à intervalles rapprochés, de petites quantités de fluorure d'alumine ou de cryolithe. Voici ce qui se produit alors : le fluorure d'aluminium étant volatilisé par la haute température qui règne dans le four, il est décomposé par la vapeur d'eau, et il se produit de l'acide fluorhydrique, tandis que l'alumine et le chromite d'aluminium cristallisent en cristaux rhomboédriques qui se déposent sur les parois du tube ; si l'opération est bien conduite, leur volume s'accroît sans cesse.

1. *L'Industrie électro-chimique* (août 1897) et *Traité d'Électro-Métallurgie*, par Minet (1901), p. 431.

Lorsqu'on arrête l'opération, il reste dans le creuset du four électrique une scorie de corindon cristallisé qui n'a aucune valeur comme pierre précieuse, car tous les cristaux ne forment qu'une seule masse, mais elle peut être substituée avec avantage à l'émeri dans les usages industriels.

Alundum. — On donne le nom d'alundum à un produit de fabrication récente, constitué par du corindon artificiel. Ce corps, qui est fabriqué en Amérique, possède une dureté supérieure à celle du carborundum et sert comme lui à construire des meules et des produits qui peuvent être utilisés dans l'art du polissage. On s'en sert même comme succédané du diamant dans les travaux de mine (sondes et perforatrices). Le procédé qui sert à l'obtenir est très simple : il consiste à fondre au four électrique la bauxite naturelle, $H^4 (Al,Fe)^2 O^5$, composé blanchâtre, grisâtre ou rougeâtre contenant de 40 à 55 0/0 d'alumine, 27 à 33 0/0 de sesquioxyde de fer anhydre, et 20 à 24 0/0 d'eau. Comme celle-ci renferme toujours un peu de fer et de la silice, il se produit autour d'un noyau central d'alumine une masse cristalline composée de ferro-silicium.

Aluminate de manganèse. — Ebelmen avait réussi, en 1847, à combiner l'alumine avec l'oxyde de manganèse en chauffant dans un four à porcelaine un mélange de ces deux oxydes, auquel on avait ajouté une certaine quantité d'acide borique. L'emploi du four électrique a permis à M. Dufau de reproduire facilement cette expérience.

Pour cela il a chauffé pendant trois minutes, avec un arc de 1.000 ampères sous 60 volts, un mélange intime de 100 parties d'alumine et 230 parties d'oxyde salin de manganèse, Mn^3O^4. La masse que l'on obtient dans ces conditions est boursouflée et possède une couleur brun noirâtre, à reflets métalliques; sa cassure est d'un beau vert clair et montre de nombreuses géodes brunes tapissées de cristaux très brillants à pointements octaédriques. Lorsqu'on a purifié cette masse,

le produit définitif possède une teinte jaune clair et répond à la formule Al^2O^4Mn ou $Al^2O^3.MnO$.

L'aluminate de manganèse se présente sous la forme de petits cristaux jaune clair et transparents, ayant l'aspect d'octaèdres, possédant des modifications sur les arêtes et sur les angles; sa densité est de 4,12 à la température de 20°; il raye facilement le quartz. Au point de vue chimique, c'est un corps parfaitement stable dans les conditions normales de température; mais il s'oxyde facilement quand on le chauffe au contact de l'air : ainsi, au rouge, il se colore en brun foncé et s'éclaircit en se refroidissant. Le soufre ne produit aucune réaction sur l'aluminate de manganèse à la température de fusion du verre. Le fluor l'attaque en produisant une vive incandescence, au rouge, tandis que l'iode et le brome sont sans action. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, les acides nitrique, fluorhydrique et sulfurique réagissent assez facilement. Les oxydants le désagrègent avec facilité.

Borures alcalino-terreux. — MM. Moissan et Williams ont préparé au four électrique les borures de calcium, de strontium et de baryum et ont étudié les propriétés.

Le *borure de calcium* se prépare en chauffant pendant sept minutes au four électrique un mélange composé de 1.000 grammes de borate de calcium parfaitement desséché, de 630 grammes d'aluminium pur en copeaux et de 200 grammes de charbon de sucre en poudre fine; l'expérience se fait en employant un courant de 900 ampères sous 45 volts : l'aluminium réduit le borate de calcium, tandis que le charbon empêche la formation d'alumine. Les culots que l'on obtient après refroidissement de la masse possèdent une cassure cristalline d'apparence métallique. Après différents traitements, on obtient le borure de calcium sous forme d'une poudre noire et brillante; au microscope, les cristaux paraissent jaunâtres et sont rectangulaires ou cubiques. Leur dureté est assez grande pour qu'ils puissent rayer le rubis. Si on les chauffe au four électrique, ils fondent en une masse homogène à cassure cristalline. D'après

les analyses qui ont été faites, ils correspondent à la formule $CaBo^6$.

Le *borure de strontium* s'obtient de la même manière en chauffant au four électrique un mélange de borate de strontium, d'aluminium et de charbon. En raison de sa densité élevée, on peut l'obtenir dans un grand état de pureté. En effet, au moyen du bromoforme, on peut enlever la plus grande partie des impuretés qui l'accompagnent. Le borure de strontium a l'aspect d'une poudre noire formée de petits cristaux possédant des dimensions plus grandes que les cristaux de borure de calcium; sa densité est de 3,28 à 15° environ; il raye très facilement le cristal de roche.

Le *borure de baryum* se prépare encore de la même manière, mais avec plus de facilité; les rendements sont du reste supérieurs et la purification encore plus complète que celle du borure de strontium, à cause de sa forte densité, voisine de 4,36 à la température de 15°. Il présente à peu près les mêmes caractères physiques que les deux borures précédents; les cristaux sont toutefois de plus petite taille, mais d'une grande régularité. Il raye facilement le cristal de roche et le rubis, mais n'a aucune action sur le diamant.

Les recherches de M. Moissan et de M. Williams prouvent donc que les trois métaux alcalino-terreux : calcium, strontium et baryum, peuvent s'unir au bore à la température du four électrique et donner des composés ayant la formule Bo^6R; ces composés sont parfaitement cristallisés, rayent le rubis, possèdent une grande stabilité, ne décomposent pas l'eau froide comme les carbures correspondants et sont détruits principalement par les oxydants, tels que l'oxyde puce et l'azotate de potassium. Leurs propriétés ne sont donc pas comparables aux siliciures et aux carbures alcalino-terreux.

Borures de silicium. — Pour effectuer la préparation du borure de silicium, M. Moissan a employé un dispositif spécial que nous allons décrire.

L'appareil se composait d'un tube de terre réfractaire de

0m,20 de longueur et de 0m,045 de diamètre, dont les extrémités étaient fermées par deux manchons de même substance. Ces derniers donnaient passage à deux tiges de charbon de 3 centimètres de diamètre ; la distance qui séparait les deux électrodes était de 0m,12 environ, et le tube de terre réfractaire était muni d'une ouverture latérale permettant d'introduire dans l'appareil un mélange bien desséché, composé de 5 parties de silicium cristallisé et de 1 partie de bore pur. M. Moissan employait 120 grammes de ce mélange.

Afin d'assurer le passage du courant dès le début de l'expérience, les deux charbons étaient réunis par quelques minces fils de cuivre. Un couvercle de terre fermait l'ouverture ; pendant l'expérience on recouvrait celle-ci et les deux manchons d'une petite couche de terre réfractaire, et tout l'appareil était disposé dans une boîte de tôle entourée de sable sec.

Le courant employé était de 600 ampères et de 50 volts, et la durée de la chauffe variait de 50 à 60 secondes ; au moyen d'un rhéostat métallique on pouvait régler à volonté l'intensité du courant. Afin d'éviter la formation d'un arc à l'intérieur du four, on avait soin de faire avancer les électrodes à la main au fur et à mesure qu'elles s'usaient. Lorsque la durée de la chauffe est suffisante, on trouve dans le four, après refroidissement, un culot de forme allongée, parfaitement fondu, contenant une forte proportion de silicium et remplissant toute la partie inférieure du tube réfractaire. On concasse alors en petits fragments la masse obtenue, et on les traite par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, qui a pour mission de dissoudre le silicium libre ; il faut avoir bien soin de faire cette opération à une température assez basse, car, à une température élevée, les borures produits deviennent solubles dans le mélange d'acides.

Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on sépare par décantation le résidu non attaqué, on lave à l'eau et on dessèche. Les cristaux que l'on obtient ont un aspect noirâtre et contiennent une plus ou moins grande quantité d'impuretés. Après avoir séparé les cristaux à l'aide d'un tamis, on les sou-

met à une purification par de la potasse ordinaire non déshydratée et on les lave finalement à l'eau, à l'acide nitrique, à l'eau bouillante, après quoi ils sont soumis à une dessiccation à 130°.

Les cristaux ainsi obtenus sont noirs et doués d'un grand éclat; si on les examine au microscope, on voit qu'ils sont d'une parfaite homogénéité; ils renferment cependant deux combinaisons différentes de bore et de silicium dont on peut effectuer la séparation à l'aide de réactifs: les deux combinaisons répondent aux formules Bo^3Si et Bo^6Si; ce dernier se trouve dans le mélange en quantité beaucoup plus grande que le précédent.

Ces deux borures de silicium sont d'une grande dureté, car ils rayent avec facilité le quartz et même le rubis le plus dur; le borure Bo^3Si a une densité de 2,52; il se présente généralement sous forme de lamelles rhombiques de couleur noire devenant transparentes lorsqu'elles sont très minces. Le borure Bo^6Si se présente toujours en cristaux épais, opaques et avec des faces irrégulières; sa densité est de 2.47. Tous deux sont conducteurs de l'électricité; le fluor, le chlore et le brome les attaquent à des degrés divers, tandis que l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre. L'air et l'oxygène ne les oxydent que superficiellement, même lorsqu'ils sont chauffés dans un courant de l'un quelconque de ces gaz; l'azote ne réagit pas à la température de 1.000° environ.

L'acide nitrique concentré attaque assez rapidement le composé Bo^6Si, mais beaucoup plus lentement le composé Bo^3Si. La potasse anhydre en fusion attaque avec énergie ce dernier, mais n'a qu'une très faible action sur l'autre; le nitrate de potasse fondu ne les attaque ni l'un ni l'autre, tandis que les carbonates alcalins fondus et le mélange de carbonate et de nitrate les décomposent vivement à la température du rouge.

Borure de fer. — M. Moissan a préparé au four électrique une fonte borée en chauffant dans un creuset de charbon brasqué avec du bore, du fer doux en morceaux; en employant un

courant de 300 ampères sous 65 volts, la durée de la chauffe n'est que de cinq à six minutes[1]. Si la température est trop élevée, le carbone du creuset se combine partiellement au bore et le produit définitif renferme une quantité plus ou moins importante de borure de carbone cristallisé.

Les culots métalliques une fois obtenus sont réduits en fragments de petites dimensions et sont soumis à une attaque par l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau ; l'excès de fer disparaît ainsi dans la solution et la matière qui reste possède un aspect cristallin; on la lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et les cristaux que l'on obtient finalement sont constitués par du borure de fer, de formule BoFe.

Ce composé se présente en cristaux très brillants atteignant plusieurs millimètres de longueur et possédant une couleur gris jaunâtre; sa densité est de 7,15 à 18°; à l'air, il ne subit aucune altération, lorsque celui-ci est complètement sec; il en est de même dans l'oxygène; mais, par l'action de l'air humide, il se recouvre très rapidement d'une couche ocreuse. Le chlore et le brome l'attaquent, tandis que l'iode est sans action à 1.100°.

Le borure de fer brûle avec éclat dans l'oxygène ; le borure amorphe est attaqué par le soufre à une température peu supérieure à son point de fusion; le borure cristallisé s'attaque de même avec incandescence, mais à une température plus élevée. Le phosphore réagit sur ce composé en fournissant un mélange de phosphure de fer et de phosphure de bore.

L'acide sulfurique concentré ou étendu est sans action à la température ordinaire; mais, lorsqu'il est à sa température d'ébullition et concentré, il décompose le borure de fer en produisant de l'acide sulfureux et du sulfate de fer anhydre. L'acide chlorhydrique concentré l'attaque lentement à chaud, tandis que l'acide étendu n'exerce aucune action. L'acide fluorhydrique en solution ne produit qu'une attaque très lente. C'est l'acide nitrique qui est son meilleur dissolvant ; lorsqu'il

1. Moissan, *Préparation et propriétés du borure de fer* (*Comptes Rendus*, 28 janvier 1895).

est très étendu, il n'attaque le borure de fer qu'avec l'aide de la chaleur; mais, à l'état fumant, il produit une réaction très violente; il en est de même de l'eau régale.

Borures de nickel et de cobalt. — Ces borures peuvent s'obtenir très facilement au four électrique dans un parfait état de pureté et de cristallisation[1]. Pour cela, il suffit de placer dans un creuset de charbon brasqué avec une petite quantité de bore, des fragments de nickel et de cobalt mélangés avec un dixième de leur poids de bore pulvérisé. Après cinq minutes de chauffe, au moyen d'un courant de 300 ampères sous 50 volts, l'expérience est terminée.

La masse métallique que l'on obtient dans ces conditions en présence d'un excès de métal est cassante et les cristaux sont groupés d'une manière confuse; après avoir concassé les culots obtenus, on les traite par l'acide nitrique, puis par l'eau distillée, l'alcool et l'éther.

Ainsi préparés, les borures de nickel et de cobalt se présentent en prismes brillants de plusieurs millimètres de largeur; la densité du borure de cobalt est de 7,25 à 18° et celle du borure de nickel de 7,39; ces deux composés sont magnétiques et rayent difficilement le quartz.

Le chlore les attaque avec incandescence au-dessus du rouge sombre; le brome produit au rouge naissant une réaction très peu énergique; l'iode ne produit de même qu'une faible attaque. A la température ordinaire, l'oxygène et l'air secs n'ont aucune action sur eux, mais ceux-ci s'altèrent très rapidement au contact de l'air humide et de l'acide carbonique; ils brûlent avec éclat dans l'oxygène pur, à la température du rouge sombre; le soufre réagit vers 700° avec une vive incandescence. Le chlorate et le nitrate de potassium, le mélange de nitrate et de carbonate de sodium de même que les carbonates alcalins réagissent à des températures plus ou moins élevées.

La vapeur d'eau les décompose au rouge sombre en four-

1. Moissan, *Étude des borures de nickel et de cobalt* (*Comptes Rendus*, 24 février 1896).

nissant un oxyde et de l'acide borique, qui est entraîné par l'excès de vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique a peu d'action sur ces deux borures; l'acide sulfurique ne réagit que s'il est concentré et chaud, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique produit une attaque assez vive et, lorsqu'il est mélangé avec l'acide chlorhydrique, la réaction est des plus violentes.

L'analyse de ces deux composés cristallisés permet de leur donner les formules BoNi (borure de nickel), et BoCo (borure de cobalt).

Borure de carbone. — Ce composé peut, d'après M. Moissan[1], se produire :

1° Lorsqu'on fait jaillir l'arc électrique entre deux charbons agglomérés au moyen d'un mélange d'acide borique et de silicate d'alumine; dans ce cas, il est toujours souillé de siliciure de carbone;

2° Lorsqu'on place une petite quantité de bore dans l'arc électrique;

3° Lorsqu'on chauffe au four électrique, vers 3.500°, du bore pur dans un petit creuset de charbon muni de son couvercle;

4° Lorsqu'on chauffe au four électrique un borure de fer riche en bore dans un creuset de charbon; après une attaque par l'acide chlorhydrique et l'eau régale, on sépare un résidu noir, formé de graphite et de borure de carbone;

5° Lorsqu'on soumet à l'action dissolvante de l'argent et du cuivre, chauffés au four électrique, un mélange de charbon de sucre et de bore pur; il se produit dans ce cas des cristaux très nets de borure de carbone.

A. *Préparation par union directe du bore et du carbone.* — On chauffe au four électrique dans un creuset de charbon un mélange de 66 parties de bore amorphe et de 12 parties de charbon de sucre; en employant un courant de 250 à 300 ampères sous 70 volts, la réaction ne dure que six à sept minutes.

1. Moissan, *Préparation et propriétés du borure de carbone* (*Comptes Rendus*, 12 mars 1894).

La masse noire que l'on recueille après refroidissement possède une cassure brillante ; après une attaque par l'acide nitrique fumant, on obtient une poudre cristalline à laquelle on fait subir plusieurs traitements par le chlorate de potassium et l'acide nitrique monohydraté ; après un lavage à l'eau, on opère la dessiccation du produit.

B. *Préparation par dissolution dans le cuivre et dans l'argent.* — Le cuivre et l'argent, ne formant pas de combinaisons déterminées avec le bore, ne peuvent fournir que de bons résultats.

Si l'on opère avec le cuivre, on commence par préparer un mélange intime de bore et de charbon de sucre (bore, 66 parties ; carbone, 12 parties) et l'on place 15 grammes de ce mélange et 150 grammes de grosse limaille de cuivre bien pur dans un creuset de charbon. Après une chauffe de sept minutes au moyen d'un courant de 350 ampères sous 70 volts, on obtient une masse qui a conservé l'aspect du cuivre métallique, bien que légèrement noircie à sa surface et qui, traitée par l'acide nitrique, le chlorate de potasse et l'eau, fournit un borure de carbone très bien cristallisé et très brillant.

Le borure de carbone obtenu dans l'argent après attaque de ce métal par l'acide nitrique est très pur ; mais malheureusement sa cristallisation est confuse.

C. *Préparation par dissolution dans le borure de fer.* — Lorsqu'on ajoute à du fer un excès de bore et de carbone et que l'on chauffe le tout au four électrique, il se forme un culot à cassure très brillante qui, attaqué par l'eau régale, laisse un résidu presque uniquement constitué par du borure de carbone ; les cristaux ne sont pas très nets dans ce cas, et leur analyse conduit à la formule Bo^6C.

Ce borure de carbone possède une grande stabilité et une grande dureté qui le rapprochent du siliciure de carbone ; cependant le siliciure de carbone raye le rubis sans rayer le diamant, tandis que *le borure de carbone peut tailler des facettes sur un diamant de peu de dureté.*

Le chlore attaque le borure de carbone vers 1.000° ; mais

le brome et l'iode sont sans action sur lui ; il brûle lentement dans l'oxygène à cette température, en fournissant de l'acide carbonique et un résidu noir d'acide borique fondu. *Il est inattaquable par tous les acides*. Au rouge sombre, la potasse en fusion l'attaque de même qu'un mélange fondu de carbonate de sodium et de potassium. Il est très friable : on peut l'obtenir en poudre fine, le mélanger avec un peu d'huile et s'en servir au lieu d'égrisée sur une meule neuve en acier, pour la taille des diamants.

Lorsqu'on fait réagir le bore sur le carbone, à la température du four électrique, il se forme deux borures : l'un stable que nous venons d'étudier (Bo^6C) et l'autre attaquable par le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique.

« Il est curieux, dit M. Moissan, de rapprocher la formation simultanée des deux borures de silicium Bo^3Si et Bo^6Si de celle des deux borures de carbone qui prennent naissance d'une façon tout à fait comparable dans l'action du bore sur le carbone. »

Phosphures, séléniures, arséniures, azotures. — Le phosphure de calcium a été préparé au four électrique par M. Moissan. M. Maronneau a également obtenu des phosphures de chrome, de cobalt, de fer, de nickel et de cuivre, et M. Jaboin des phosphures de strontium et de baryum.

Pour obtenir du phosphure de calcium cristallisé, il suffit de réduire par le charbon le phosphate tricalcique, mais en prenant certaines précautions : le phosphure de calcium se décompose en effet facilement à la température élevée du four électrique. On prépare tout d'abord du phosphate tricalcique pur précipité ; puis, après dessiccation et calcination, on le mélange avec du charbon dans les proportions de 310 grammes de phosphate tricalcique pour 96 grammes de noir de fumée. On forme un aggloméré par addition d'une faible quantité d'essence de térébenthine et, après calcination, les petits cylindres obtenus sont soumis à l'action d'un arc de 950 ampères sous 45 volts. On obtient, après refroidisse-

ment, une masse fondue composée de phosphure de calcium. Si l'on chauffe très longtemps, ce corps est décomposé : le phosphore distille en abondance et sa vapeur brûle à sa sortie du four.

On peut agir autrement pour obtenir le phosphure de calcium, en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon, le phosphure de chaux de P. Thénard, préparé en faisant agir sur la chaux maintenue au rouge un grand excès de vapeur de phosphore. La fusion se fait en sept ou huit minutes, au moyen d'un arc de 800 ampères sous 50 volts.

Le phosphure de calcium préparé au four électrique se présente en fragments rouge brun, à cassure cristalline; certains cristaux peuvent se former très nettement et sont de couleur rouge foncé lorsque la réduction n'a pas été complète ; ils se forment alors au milieu du phosphate en fusion.

Au contact de l'eau froide, le phosphure de calcium se décompose instantanément avec formation de chaux hydratée et d'hydrogène phosphoré ; si le phosphure de calcium est en fragments cristallins, la chaux hydratée qui se produit ralentit la réaction, tandis que, s'il est en poudre, la réaction s'effectue avec une grande vivacité. De plus, si le phosphure a été suffisamment chauffé au four électrique, l'hydrogène phosphoré qui se produit dans la décomposition par l'eau n'est pas spontanément inflammable au contact de l'air; s'il a été porté à une température très élevée, on recueille un peu de gaz acétylène. Sa constitution chimique répond à la formule P^2Ca^3.

Les oxydants l'attaquent avec violence ; le chlorate et le bichromate de potassium fondus l'oxydent avec incandescence. Si l'on chauffe légèrement un mélange de permanganate de potassium et de phosphure de calcium pulvérisé, la réaction qui se produit est si violente qu'il y a incandescence et explosion.

M. Fonzes-Diacon a obtenu au four électrique le *séléniure de manganèse* SeMn en chauffant à la température d'un arc de 140 ampères et 80 volts un mélange composé d'une molécule de séléniate de manganèse pour quatre de charbon de sucre.

Après dix minutes d'expérience, ce mélange se transforme intégralement en une masse métallique à cassure cristalline très nette de couleur grisâtre. On peut obtenir des lamelles carrées de séléniure de manganèse en chauffant au four électrique ce même composé obtenu par précipitation et séché dans l'hydrogène.

Ce séléniure est isomorphe avec le sulfure de manganèse obtenu par M. Mourlot dans les mêmes conditions.

Il est facilement attaqué par les acides dilués et brûle dans le chlore en donnant du chlorure de manganèse Cl^2Mn et du chlorure de sélénium Cl^2Se. L'eau l'altère légèrement à l'ébullition et l'oxygène le grille complètement à la température du rouge sombre, en donnant un résidu d'oxyde salin de manganèse.

M. Lebeau a préparé des *arséniures de sodium*, *lithium*, *baryum*, *strontium*, *calcium*, et M. Moissan a entrepris de très belles recherches sur les *combinaisons de l'azote avec les métaux :* il a préparé ainsi des azotures ; de très beaux échantillons d'azoture de titane étaient exposés par lui à la dernière Exposition de Paris.

Glucine. — La glucine ou oxyde de glucinium a été obtenue au four électrique par M. Lebeau en partant de l'émeraude dont la composition chimique répond à la formule $Gl^4Al^2Si^6O^{18}$. Si l'on chauffe ce minéral dans un tube de charbon, à la température de l'arc électrique, il entre d'abord rapidement en fusion et dégage ensuite d'abondantes vapeurs constituées au début par de la silice presque pure, qui se dépose en un feutrage épais à l'extrémité du tube de charbon[1]. Si l'on examine, après l'expérience, les dépôts se rapprochant de la partie chauffée, on constate que leur teneur en silice diminue, quoique étant supérieure à la quantité renfermée normalement dans l'émeraude. Au contraire, la partie la plus fixe ne ren-

1. Lebeau, *Sur le traitement de l'émeraude et la préparation de la glucine pure* (*Comptes Rendus*, 4 novembre 1895) ; et *Sur quelques propriétés de la glucine pure* (*Comptes Rendus*, 16 novembre 1896).

ferme guère que la moitié de la silice de l'émeraude, soit 30 0/0 en moyenne.

En opérant dans un creuset et en arrêtant la chauffe lorsque le dégagement de silice, très abondant au commencement de l'expérience, se ralentit, il reste une matière fondue contenant toujours un peu de chaux provenant du four. Cette substance restant dans le creuset est constituée par un silicate directement attaquable par les acides. On traite celui-ci par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, et l'on obtient une solution contenant un mélange de sulfates d'alumine, de glucine et de fer; il se produit également un précipité blanc de sulfate de chaux. Le liquide étant décanté, on lave le précipité et on concentre la solution. On traite alors le liquide par du carbonate de potasse qui sature partiellement l'excès d'acide, et on laisse refroidir; il se forme un dépôt abondant d'alun qui entraîne la majeure partie de l'alumine.

Après des traitements successifs par l'acide nitrique, le ferrocyanure de potassium, le nitrate de cuivre, l'hydrogène sulfuré, on obtient finalement de la glucine en solution nitrique, exempte de fer. On la précipite de sa solution au moyen de l'ammoniaque, et, après trois ou quatre jours de repos, on décante le liquide qui surnage et on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, qui dissout la glucine et laisse un dépôt blanc d'alumine. On filtre alors la solution, on la porte à l'ébullition, et le précipité formé est lavé soigneusement, puis traité par l'acide azotique pur. Une dernière opération consistant à évaporer la liqueur et à calciner le résidu permet d'obtenir de la glucine absolument pure, ne donnant au spectrocope aucune marque de la présence d'un autre métal.

La glucine pure, soumise à l'action d'une température très élevée, telle que celle de l'arc électrique, fond et se volatilise; à l'état fondu, elle se présente sous forme d'une masse blanche à texture cristalline, rayant le quartz, mais n'attaquant que très difficilement le rubis. De même que l'alumine, la glucine semble se volatiliser au voisinage de son point de fusion.

Les hydracides gazeux ne réagissent pas au rouge, tandis

qu'en solution ils l'attaquent à des degrés divers. Le fluor réagit à chaud, avec formation d'un fluorure fusible et volatil; le chlore, le brome, l'iode et les métalloïdes de la deuxième et de la troisième famille sont sans action. Le carbone réduit la glucine à la température du four électrique en fournissant un carbure de glucinium; le bore et le silicium agissent de même.

Le potassium, le sodium et l'aluminium ne provoquent aucune action sur la glucine. Selon M. Winckler, si l'on maintient au rouge dans une atmosphère de gaz hydrogène un mélange de glucine et de magnésium, il se forme un hydrure; M. Lebeau a alors pensé que la glucine pouvait être réduite par ce métal; mais, en répétant les expériences de M. Winkler, il a pu se rendre compte que l'hydrure de glucinium ne se formait pas dans ces conditions, et que le magnésium est incapable de réduire la glucine.

Phosphore. — Fours électriques Parker et Readmann. — La fabrication du phosphore au four électrique a pour point de départ les recherches effectuées par Readmann, en 1888. Peu de temps après la prise de son brevet, cet industriel apprit que M. Parker, de Wolverhampton, avait également pris, deux mois plus tard, un brevet relatif à la fabrication du phosphore à l'aide de l'énergie électrique. Les deux inventeurs se mirent alors d'accord pour réunir leurs intérêts. Le four électrique qui leur servait avait la forme d'un prisme rectangulaire de $1^m,5$ de longueur, $0^m,50$ de largeur et $0^m,40$ de hauteur. A chaque extrémité du four était disposé un tube en fonte, par lequel les électrodes pénétraient dans l'intérieur. Ces charbons, qui remplaçaient les petits morceaux de charbon employés dans le procédé ordinaire de réduction des métaphosphates en phosphore, avaient $1^m,10$ de longueur, $0^m,06$ de diamètre et pesaient environ 9 kilogrammes. Chaque électrode se composait d'un groupe de neuf charbons semblables montés dans une tête en fonte. Dans les premiers essais, qui furent faits à Milton, certaines difficultés se produisirent au point de vue

de la répartition uniforme de la température ; certains corps, tels que le fer, le calcium, se combinaient avec le phosphore et le silicium pour former des alliages ; à Wolverhampton, où l'on faisait usage de courants alternatifs produits par une machine Elwell-Parker de 400 kilowatts, cette difficulté a été vaincue.

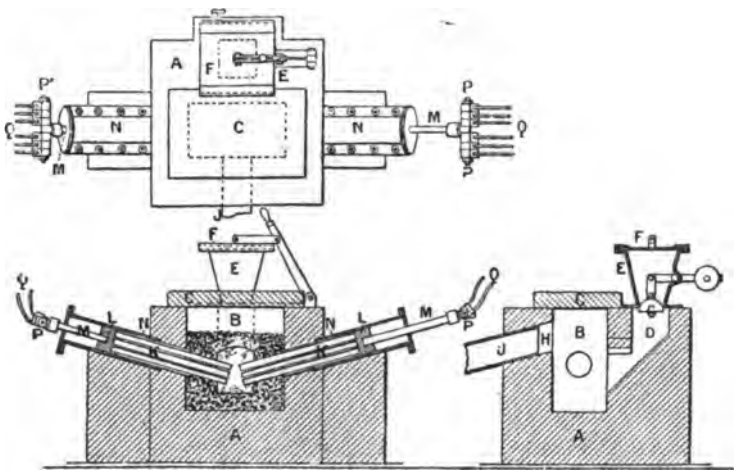


Fig. 193. — Four Readmann pour la préparation industrielle du phosphore.

Le nouveau four électrique construit d'après les données de Parker occupe une surface de $0^{m^2},75$ et est muni à la partie supérieure d'une vis d'alimentation, de sorte que les matières à réduire peuvent y être introduites sans aucune perte de chaleur ou de vapeurs de phosphore (*fig.* 194). Les matières à traiter, mélangées en proportions convenables, sont introduites dans le four et l'on fait ensuite passer le courant.

Les vapeurs et les gaz produits sont conduits dans deux grands condenseurs en cuivre, le premier renfermant de l'eau chaude et le second de l'eau froide ; elles se perdent ensuite dans l'atmosphère après avoir donné le phosphore. Le phosphore déposé dans les condenseurs est si pur qu'il n'exige qu'un très faible raffinage, consistant en une fusion sous l'eau, un tamisage à travers une peau de chamois et un traitement

par l'ammoniaque et l'acide chromique. Pour le commerce, on le coule sous forme de galettes et on le découpe en baguettes pesant environ 1 kilogramme.

L'appareil Readmann (*fig.* 193) a été employé avec succès en Allemagne et en Angleterre, alors qu'avant l'emploi du four électrique tout le phosphore venait de France et d'Angleterre.

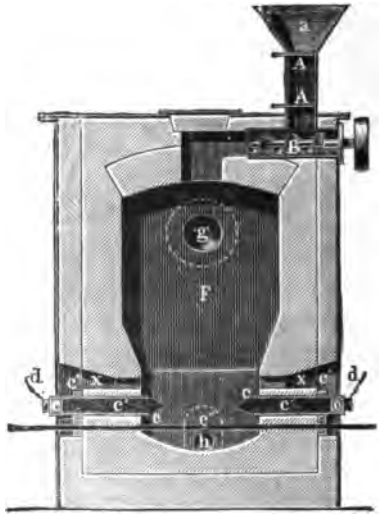


Fig. 194. — Four Parker pour la préparation industrielle du phosphore.

La plus grande partie du phosphore est actuellement préparée à l'aide du phosphate tricalcique naturel, sur lequel on fait agir un mélange de sable et de charbon, à la température du four électrique; les gaz et la vapeur de phosphore se dégagent par l'ouverture, et la scorie (silicate) est retirée par une ouverture située à la partie inférieure du four; l'acide phosphorique déplacé par la silice est réduit par le charbon.

Le phosphore ainsi préparé est un corps solide qui, récemment fondu, est flexible : il peut être rayé par l'ongle s'il est très pur : 1/1000 de soufre le rend dur et cassant à la température ordinaire; il possède une couleur ambrée; il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais se dissout très facilement dans le sulfure de carbone. Il

possède la curieuse propriété de luire dans l'obscurité ; c'est du reste ce caractère qui lui a valu son nom (en grec : je porte lumière). Il s'enflamme dans l'oxygène au-dessus de 30° et y brûle avec un très vif éclat. Il est très délétère et provoque des accidents très graves lorsqu'il est respiré en grande quantité. Son principal emploi consiste dans la fabrication des allumettes.

Procédé de Dile. — Les procédés employés par Readmann et Parker présentent un grave inconvénient qui consiste à nettoyer le four après chaque opération, dans le but de se débarrasser des résidus et de procéder à un nettoyage complet avant de pouvoir effectuer l'opération suivante.

L'appareil de Dile, qui a été breveté en Allemagne, il y a cinq ans environ, fonctionne au contraire d'une façon continue, sans autre manipulation que l'introduction, après la décomposition de la matière traitée, d'une nouvelle quantité de cette matière : acide phosphorique mélangé à du coke ou à du charbon de bois. Le résidu est insignifiant, et ce procédé permet de réaliser une économie de travail, de force employée et de matière première, tout en ayant l'avantage d'obtenir sans aucun danger des résultats plus satisfaisants.

L'appareil se compose essentiellement[1] d'un récipient cylindrique muni d'une fermeture hermétique livrant passage à l'électrode négative et à l'orifice d'un entonnoir pour l'introduction dans le four des matières à traiter. La partie inférieure du cylindre est formée par l'électrode positive en charbon. Une roue de manœuvre fixée sur une tige filetée qui soutient l'électrode négative permet d'amener cette dernière à la position convenable en la déplaçant dans le sens vertical.

L'intensité du courant est indéterminée et dépend seulement de la capacité de l'appareil et de l'agencement des électrodes. Généralement, on concentre l'acide phosphorique à 60° ou 70° B. ; on le mélange avec le 1/4 ou le 1/5 environ de son poids de

1. *L'Électricien*, 1er décembre 1900.

poudre de charbon grossière, et le tout est introduit à chaud dans le four. La tension qui convient le mieux est celle de 120 volts, avec un courant de 80 à 150 ampères. Dès que la plus grande partie de l'acide phosphorique est décomposée, on interrompt pour un instant le courant et l'on introduit dans le four une nouvelle quantité du mélange à décomposer. La préparation dure ainsi indéfiniment, tous les produits dégagés pendant la réaction étant volatils, et il n'y a pas d'évacuation de résidus ni nettoyage fréquent à opérer.

Sulfure de carbone. — Four électrique Taylor. — La fabrication du sulfure de carbone par le procédé des cornues possède des inconvénients qui jusqu'ici n'ont pu être supprimés; en effet ces cornues, à cause de leur grand nombre, exigent une surveillance constante et très minutieuse : la chaleur est, de plus, très mal utilisée, les cornues sont de peu de durée, et l'espace libre est chaud et malsain par suite des gaz qui y séjournent. En employant par la fabrication de ce composé un four électrique tel que celui qui est représenté par les figures 195 et 196 et qui est dû à M. Taylor[1], on évite tous ces inconvénients. La sulfure de carbone s'obtient en faisant agir des vapeurs de soufre sur du charbon porté à une température suffisante, et la réaction se produit suivant l'équation :

$$C + 2S = CS^2.$$

Le rôle du four électrique ne consiste donc qu'à réduire le soufre en vapeurs et à maintenir le charbon à une température donnée; la difficulté qui se présente alors réside dans la nature des électrodes servant à amener le courant dans le four; en effet ces électrodes étant en charbon, elles sont aussi détruites par les vapeurs de soufre; mais cette difficulté a été vaincue par une construction particulière du four, qui assure également une utilisation complète de la chaleur.

1. *L'Éclairage électrique*, 5 mars 1904 (d'après la *Zeitschrift für Electrochemie : Rapport de R.-E. Taylor à la section X du Congrès international de chimie appliquée*).

Le four électrique Taylor se compose de matériaux réfractaires (désignés en hachures sur la figure), entourés par une tôle de fer très épaisse; dans la partie cylindrique supérieure, qui a environ 8m,50 de hauteur et 2m,60 de diamètre, est

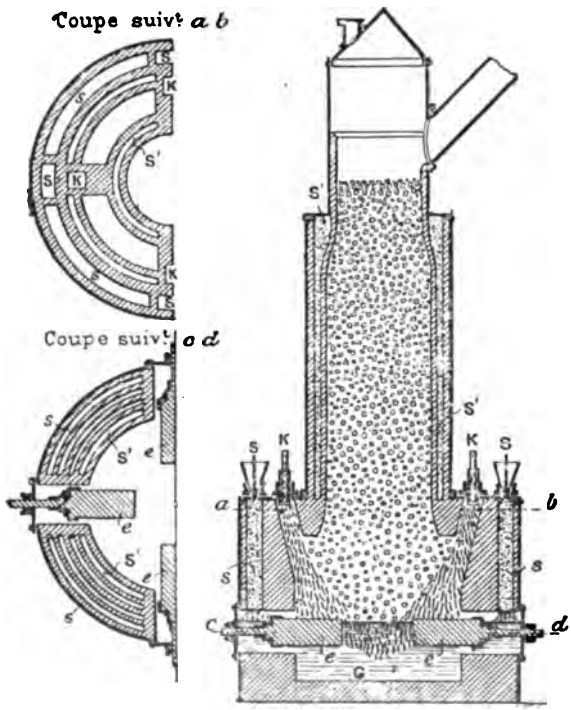


FIG. 195 et 196. — Four Taylor pour la préparation du sulfure de carbone.

disposée une certaine quantité de coke ou de charbon non conducteur, à travers lequel la vapeur de soufre pénètre et se transforme en sulfure de carbone; le gaz ainsi produit s'échappe par une conduite inclinée située à la partie supérieure du four.

La zone d'échauffement est située entre les quatre électrodes *e* constituées par du charbon, comme nous venons de le dire : afin de pouvoir répartir uniformément la chaleur et selon les besoins de la fabrication, ces électrodes peuvent occuper des dispositions différentes, réglables à volonté. Pour

les protéger de l'usure occasionnée par l'action du soufre, quatre jets de très petits charbons conducteurs tombent sur elles à l'intérieur de l'espace inférieur élargi ; les trous par lesquels on injecte ces charbons sont figurés en K. Le charbon, après avoir pénétré dans l'appareil, tombe entre les électrodes *e* et sert en même temps de résistance d'échauffement; comme une grande partie de ce charbon disparaît dans la réaction et se transforme en sulfure de carbone, on doit le remplacer de temps en temps; le soufre arrive dans le four au moyen d'un entonnoir S et se répand dans un des cylindres S entourant la partie inférieure du four; il passe également par le chemin S′ qui entoure la partie cylindrique supérieure, empêchant ainsi d'une façon complète le rayonnement extérieur du four; ce chemin S′ aboutit sous le réservoir de soufre. L'intensité du courant fournissant la quantité de chaleur nécessaire se règle automatiquement : en effet, si la masse de soufre fondu est à une température trop élevée, sa hauteur croît et elle recouvre alors une grande partie des électrodes en charbon, et comme elle ne conduit pas le courant, l'intensité de celui-ci diminue ainsi que la température.

On a modifié dernièrement ce four électrique en supprimant les électrodes *e* et en amenant le courant au mélange par les quatre jets de petits charbons conducteurs; de plus on a muni la partie inférieure de l'appareil d'un orifice destiné à l'écoulement des scories à l'état liquide.

Le four Taylor fonctionne continuellement depuis trois ans et consomme environ 4.000 ampères sous 50 volts ; il produit 50.000 kilogrammes de sulfure de carbone par mois et peut même en fournir une plus grande quantité. L'installation de Penn Yan tire son énergie de turbines actionnant deux machines de 300 kilowatts.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore quand il est très pur, très mobile et d'une odeur assez agréable lorsqu'il n'est pas souillé par des impuretés. Il entre en ébullition à la température de 46°,2, et sa densité à l'état liquide est de 1,293. MM. Wroblewski et Olzewski l'ont solidifié à — 116°. Il dissout

une grande quantité de soufre, principalement lorsqu'il est chauffé ; l'iode et le phosphore se dissolvent de même dans ce composé, et ces trois corps peuvent ensuite très bien cristalliser par l'évaporation lente du liquide. Le sulfure de carbone peut dissoudre également le caoutchouc et les matières grasses ; il est lui-même soluble dans l'eau, mais cette solubilité diminue à mesure que la température s'élève.

Procédé Bexeres-Torres. — Le procédé Bexeres-Torres, pour la fabrication électrolytique du sulfure de carbone, consiste à chauffer au four électrique un mélange composé de charbon et d'une substance sulfurée, telle que les pyrites, le plâtre, les charrées de soude ; il se forme du sulfure de carbone que l'on recueille ensuite par distillation.

Usages du sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone sert à de nombreux usages dans l'industrie ; on l'utilise pour retirer le suint des laines et les corps gras contenus dans le résidu de la fonte des suifs et les huiles, ainsi que toutes les matières graisseuses contenues dans les chiffons qui ont servi au nettoyage des machines. On s'en sert également pour donner de la flexibilité au caoutchouc et transformer le produit dur en *caoutchouc vulcanisé;* en effet le caoutchouc ordinaire, qui est assez flexible à la température ordinaire, devient dur et cassant lorsque celle-ci diminue ; en le trempant dans du sulfure de carbone contenant du soufre et une faible quantité de chlorure de soufre dissous, il reste flexible aux plus basses températures.

Le sulfure de carbone est d'une grande utilité pour combattre le phylloxera de la vigne ; il est employé seul ou combiné au sulfure de potassium, formant ainsi du sulfocarbonate de potassium, de formule CS^3K^2. Il sert également à séparer le phosphore ordinaire du phosphore rouge, le phosphore blanc étant soluble dans le sulfure de carbone et l'autre y étant insoluble.

Enfin on l'utilise pour éteindre les feux de cheminée : en

brûlant, il dégage du gaz carbonique et du gaz sulfureux, qui sont tous deux, comme on le sait, impropres à la combustion.

Baryte. — Sa fabrication au four électrique; procédé de l'usine de Foligno. — On a étudié beaucoup de procédés consistant à préparer industriellement la baryte au four électrique; mais très peu sont entrés dans la voie de la pratique. Certains de ces procédés prennent pour point de départ la *withérite* ou carbonate de baryte, les autres, la *barytine* ou sulfate de baryte[1].

La fabrication de la baryte à l'aide de la withérite est des plus simples : il suffit, en effet, de transformer ce carbonate en carbure de baryum et de traiter celui-ci par l'eau froide; en se décomposant, il donnera de l'acétylène et de la baryte en solution dans l'eau; malheureusement, la withérite ne se rencontre pas très abondamment dans la nature; elle est, par conséquent, d'un prix trop élevé pour que son traitement soit avantageux.

L'usine de Foligno, en Italie (Fabrica di Carburi e derivati) fabrique au four électrique du carbure de baryum que l'on décompose ensuite par l'eau en baryte et acétylène; le carbonate qui lui sert de matière première n'est pas la withérite, mais le carbonate de baryte qui se forme lorsqu'on traite les mélasses par la baryte et l'acide carbonique.

Pour fabriquer cette baryte, on mélange les résidus de la défécation des mélasses avec du charbon dans des proportions déterminées, et l'on introduit le tout dans des fours électriques à fond mobile; la matière, qui a été partiellement desséchée avant le mélange, finit par perdre toute son humidité en traversant les conduites d'alimentation des fours.

Dans chaque four, se trouve un tube à peu près vertical, par lequel on introduit les matières premières; concentriquement et extérieurement à ce tube s'en trouve un second, d'un dia-

1. *L'Industrie Électro-Chimique*, 7e année, n° 7, p. 41, juillet 1903.

mètre beaucoup plus grand. Cette disposition a pour but de permettre à l'oxyde de carbone dégagé pendant la réaction de s'échapper en brûlant, grâce à des ouvertures ménagées dans le gros tube.

D'après M. Becker, les inconvénients de ce procédé de fabrication seraient les suivants : tout d'abord la grande quantité d'eau que contiennent les écumes de défécation des mélasses et qu'il faut évaporer occasionne une dépense de chaleur inutile ; ensuite la nécessité d'être installé le plus près possible des sucreries auxquelles on vend la baryte, à cause des frais de transport des écumes à traiter, limite l'extension de ce procédé.

Le gaz acétylène qui est produit à l'usine de Foligno, en traitant le carbure de baryum par l'eau, est utilisé pour la fabrication du noir de fumée. Ce procédé de fabrication de la baryte au four électrique a été breveté par MM. Giorgio Levi, Felice Garelli et la « Societa Italiana di Forni Elettrici ».

Fabrication de la baryte au four électrique par le procédé Bradley et Jacobs. — Ce procédé consiste à partir du sulfate de baryte et à chauffer celui-ci au four électrique en présence d'une quantité donnée de charbon[1] ; il faut que la quantité de charbon employée soit suffisante pour ne transformer qu'une partie seulement du sulfate en sulfure :

$$SO^4Ba + 4C = BaS + 4CO.$$

Le sulfure de baryum qui s'est ainsi formé réagit sur le sulfate resté libre et transforme celui-ci en baryte avec dégagement de gaz sulfureux suivant la réaction :

$$3SO^4Ba + BaS = 4BaO + 4SO^2.$$

Ces deux équations peuvent se réunir en une seule, et l'on a alors l'égalité :

$$SO^4Ba + C = BaO + SO^2 + CO.$$

1. *L'Industrie Électro-chimique*, p. 59 (1889).

Avec ce procédé, on peut obtenir un mélange contenant 60 0/0 de baryte et environ 40 0/0 de sulfure de baryum ; la quantité de sulfate non décomposé est inférieure à 1 0/0. L'usine de la « United Baryum Company », située aux États-Unis, fabrique environ 1.200 kilogrammes de baryte par jour au moyen de ce procédé et se compose de 3 fours absorbant chacun 2.400 ampères sous 120 volts. Dans ces fours, qui sont recouverts intérieurement de blocs de carbone, descendent les électrodes qui sont placées verticalement et qui peuvent être abaissées ou relevées au moyen de petits moteurs électriques. Chaque électrode passe dans une ouverture carrée aménagée dans le couvercle du four formé par une espèce de grille en tuyaux de fer dans lesquels circulent de l'eau froide et qui sont enfermés dans une substance isolante.

Les fours électriques sont alimentés très lentement, car si le travail s'effectue trop précipitamment, il se produit un dégament de gaz tumultueux. On procède à la coulée de la matière lorsque l'opération est terminée, et on recueille la baryte sous forme de blocs ayant environ 90 centimètres de largeur sur $1^m,20$ de longueur avec une épaisseur de 7 à 8 centimètres; après refroidissement, on concasse ces blocs et on les traite par de l'eau chaude, de manière à obtenir une solution que l'on abandonne ensuite à elle-même dans des cuves de cristallisation où l'hydrate de baryte $BaO^2H^2 + 8H^2O$ se sépare en cristaux. Aussitôt après, on lave ces cristaux à l'eau froide, on les passe dans des essoreuses et on les emballe.

La solution qui contient encore le sulfure de baryum sert à la fabrication des sels de baryte, principalement du carbonate de baryte et du sulfure, qui sont deux produits fort employés dans l'industrie. A l'usine de la United Baryum Company, on a cherché à utiliser l'acide sulfureux produit pendant la réaction pour fabriquer de l'acide sulfurique, et des essais ont été tentés dans ce but : une tonne de baryte produit en effet une quantité de gaz sulfureux suffisante pour faire une demi-tonne d'acide sulfurique à 50 0/0 ; cette utilisation de l'acide sulfureux diminuerait ainsi le prix de revient de la baryte.

Cyanate de calcium. — Si ce corps pouvait être obtenu à un prix relativement peu élevé, il présenterait un grand intérêt, car il pourrait remplir le même rôle que le nitrate de calcium dans la composition des engrais.

On prépare le cyanate de calcium au four électrique en chauffant un mélange de carbonate de chaux et de charbon, d'abord à 1.500°, puis à 2.500° dans un courant d'azote pur. Le produit, soumis ensuite à l'action de l'air, absorbe son oxygène, tandis que l'azote restant est dirigé dans le four électrique.

Arsenic. — Le procédé Westmann consiste à chauffer les minerais d'arsenic, tels que le mispickel ou autres minerais pyriteux arseniqueux, qui contiennent le métalloïde à l'état de sulfo-arséniure de fer $FeS^2 + FeAs^2$, dans un four électrique à distillations de manière à obtenir des produits contenant finalement 45 0/0 environ d'arsenic.

A l'abri de l'oxygène de l'air et sous l'action de la haute température de l'arc électrique, l'arsenic distille et se condense sous forme de poudre, tandis qu'il reste dans l'appareil du sulfure de fer FeS^1. Les métaux précieux qui se trouvent dans le minerai, tels que l'or et l'argent, se concentrent dans la motte qui reste dans le four. Le four employé est du type à résistance ; le courant alternatif qui est amené à l'appareil par deux électrodes échauffe la matière, la fond, tandis qu'un courant d'azote passant dans le four facilite la condensation de l'arsenic.

Deux condenseurs sont disposés l'un en avant, l'autre en arrière du four; au moyen d'une valve de renversement, on peut faire passer l'azote d'abord dans un sens, puis dans l'autre ; l'azote est ainsi toujours suffisamment échauffé par suite de son passage dans le premier condenseur. On sort le métal pulvérulent de ces deux condenseurs, tandis que la matte métallique est évacuée du four par un trou de coulée

1. *Journal d'Electro-Chimie*, décembre 1901.

disposé à cet effet. Un certain nombre d'essais effectués au moyen d'un four de petites dimensions ont montré qu'on pouvait traiter par heure environ 2.000 livres par 1.140 kilowatt-heures.

Application de l'arc électrique à la fabrication des nitrates. — Il existe un procédé récent de fabrication des nitrates au moyen de l'azote de l'air qui permet d'entrevoir les plus vastes espérances. On sait depuis longtemps que si l'on fait passer dans l'air une série de décharges électriques d'une puissance suffisante, on peut faire brûler ensemble les deux éléments constituant cet air, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote. Cette simple expérience a pris une extension considérable, et des essais ont été entrepris industriellement en 1903, à Niagara Falls pour la construction d'appareils très ingénieux ; l'air est brûlé par une série d'arcs très petits fonctionnant à un haut voltage et à une très faible intensité ; le voltage peut en effet atteindre 10.000 volts en courant continu et l'intensité ne pas dépasser 0,75 ampère; la puissance est ainsi de 10 chevaux environ. Les arcs sont produits entre deux séries de pointes de platine dont l'une est placée sur la paroi intérieure d'un cylindre vertical et l'autre sur un second cylindre de faible diamètre placé dans l'axe du premier et auquel on imprime un mouvement de rotation plus ou moins rapide.

L'air, après avoir traversé ces arcs, est entraîné dans une tour contenant de la soude cautique, NaOH ; les oxydes d'azote qui ont pris naissance par l'action des arcs sont absorbés par la soude et forment un mélange de nitrate et de nitrite de sodium. L'installation de Niagara Falls peut produire environ 10.000 kilogrammes de nitrate par an.

Le nitrate ainsi obtenu serait, par la facilité qu'il a de rendre assimilable aux plantes l'azote qu'il contient, bien plus avantageux que le nitrate de sodium naturel et que le sulfate d'ammoniaque, que l'on obtient par la distillation des matières combustibles, qui sont d'un prix beaucoup plus élevé.

CHAPITRE XIV

APPLICATION DE L'ARC VOLTAIQUE AU CHAUFFAGE INDUSTRIEL ET AU TRAVAIL DES MÉTAUX. — SOUDURE ÉLECTRIQUE

Chaudière électrique Ougrimoff. — Appareil Neely pour la vaporisation de l'eau par l'arc électrique. — Calorifère à arc. — Soudure électrique. — Procédés Elihu Thomson. — Procédé de Bénardos. — Procédé Lagrange et Hoho. — Procédé Burton. — Chalumeau à arc Zerener. — Chalumeau électro-magnétique à arc tournant. — Emploi de l'arc électrique comme instrument tranchant. — Soudure électrique des rails. — Avantages pratiques et économiques de la soudure électrique.

Chaudière électrique Ougrimoff. — M. Ougrimoff, professeur à l'École impériale Polytechnique de Moscou, a imaginé un appareil auquel il a donné le nom de *calorifacteur électrique*, et qui est une véritable chaudière à vapeur dans laquelle on utilise, au lieu de combustible, l'arc électrique pour produire la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau.

Cette chaudière, qui est d'une grande simplicité, constitue une invention des plus remarquables, car les applications qu'elle peut recevoir sont multiples, principalement dans les usines situées dans le voisinage des chutes d'eau, pour lesquelles le prix de l'énergie électrique est très peu élevé, et qui se multiplient de jour en jour. On comprend, en effet, facilement qu'une usine quelconque de produits chimiques, utilisant l'énergie électrique pour actionner ses machines, ait besoin d'installer des chaudières à vapeur pour des besoins multiples de chauffage.

Le principe sur lequel repose le mécanisme de la chaudière Ougrimoff consiste dans la transformation de l'énergie élec-

trique en énergie thermique, au moyen d'un puissant arc voltaïque se produisant dans un tube-chauffeur. La figure 197 représente la vue d'ensemble de l'appareil; celui-ci possède,

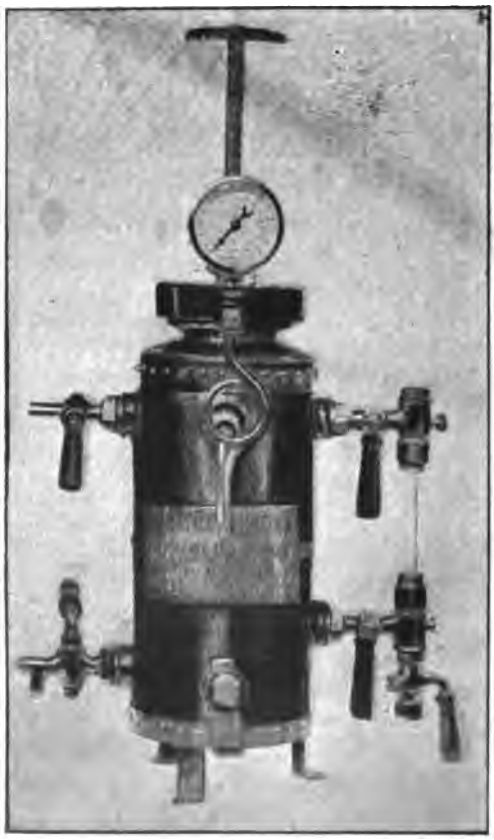


Fig. 197. — Chaudière électrique Ougrimoff.

comme toutes les chaudières, un niveau d'eau, un manomètre, un robinet d'alimentation et un robinet de vapeur; cette chaudière peut être de dimensions relativement petites, étant donné que le foyer, les tubes de fumée, etc., sont remplacés par un tube central [1].

1. *L'Électricité à l'Exposition de* 1900, par MM. Montpellier, Bainville et Brochet. Ch. Dunod, éditeur.

La figure 198, qui est une coupe de l'appareil, nous montre que la chaudière est placée verticalement et qu'elle possède la forme cylindrique ; elle est munie en son milieu d'un tube de fonte complètement clos à l'intérieur duquel se produit l'arc voltaïque entre une électrode de charbon B et du graphite en poudre tapissant le fond de la cuvette en fonte C, qui ferme la partie inférieure du tube chauffeur. Cet arc se trouve, par conséquent, en vase clos, et l'air ne peut pas pénétrer dans le tube pendant le fonctionnement de la chaudière ; cet arc fonctionne sous une tension variant de 60 à 100 volts.

A sa partie supérieure, le tube est fermé par un solide couvercle A traversé par une longue vis qui permet de régler le fonctionnement de l'arc; naturellement cette vis est soigneusement isolée de la masse de la chaudière par une garniture spéciale. L'idée très ingénieuse d'employer du graphite pulvérisé pour constituer la seconde électrode présente le double avantage de protéger la partie métallique du tube central contre la température très élevée de l'arc et de servir de rhéostat de démarrage lorsque l'on veut mettre en marche l'appareil. En effet, il est facile de remarquer que la résistance que présente cette poudre lorsqu'elle est froide, est suffisamment grande pour qu'il ne puisse pas se produire de court-circuit au moment où l'on met l'électrode B en contact avec elle pour l'amorcement de l'arc; sa résistance diminue ensuite au fur et à mesure que la température s'élève.

Pour obtenir un bon fonctionnement de l'appareil, il est absolument nécessaire de relier la masse de la chaudière au pôle négatif de la source d'énergie électrique et le porte-charbon au pôle positif, et cela afin que la garniture de poudre de graphite ait toujours une épaisseur suffisante pour protéger la paroi métallique et présenter une résistance toujours à peu près la même au moment du démarrage. En effet, par suite du fonctionnement de l'arc, il se dépose à chaque instant dans la cuvette C une certaine quantité de charbon-graphite pulvérulent provenant de l'électrode B; avec un arc de 60 ampères sous

70 volts, il se produit un dépôt de 2 grammes par heure environ, quantité qui est plus que suffisante pour compenser les

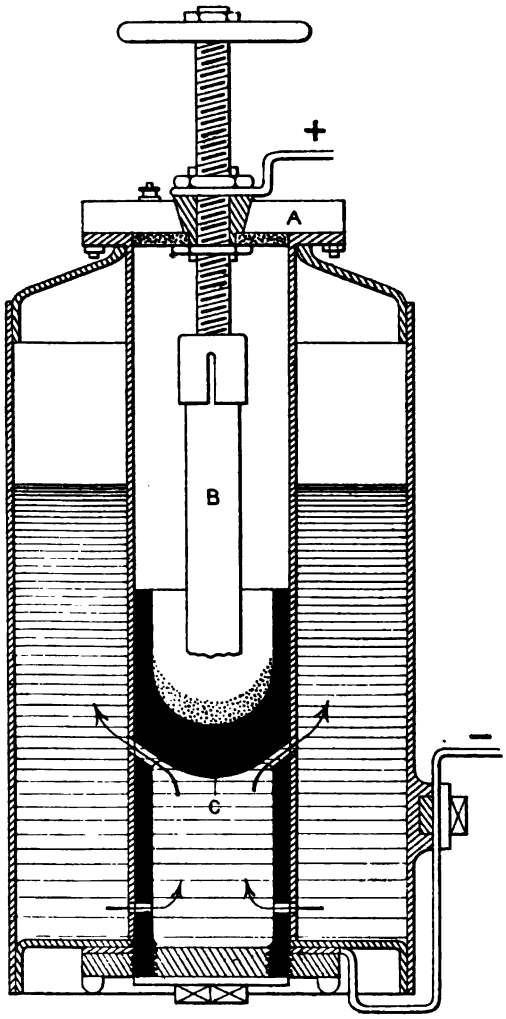


Fig. 198. — Coupe verticale de la chaudière électrique Ougrimoff.

pertes dues à la combustion dans l'arc du graphite constituant l'électrode négative.

Le réglage de l'arc pendant la marche peut s'effectuer à la

main ou au moyen d'un dispositif automatique; dans le couvercle se trouve une petite soupape en substance isolante qui a pour but de laisser dégager dans l'atmosphère les gaz contenus dans le tube chauffeur, qui se dilatent au moment de la mise en marche; cette soupape est disposée de façon à éviter toute rentrée d'air dans l'appareil. Le rendement de cet appareil atteint 93 0/0.

Afin de mieux montrer les avantages que présente la chaudière électrique sur la chaudière ordinaire à vapeur, considérons un appareil de ce genre devant porter à l'ébullition une certaine quantité d'eau, en le supposant placé dans une partie de l'usine assez éloignée des chaudières à vapeur ordinaires qui assurent le service du chauffage. Soit 0,60 le rendement de l'appareil, 0,92 celui de la conduite de vapeur et 0,65 celui de la chaudière à vapeur; le rendement total au point d'utilisation est par suite de 0,35 : comme 1 kilogramme de charbon donne dans l'appareil d'utilisation (4.500 $\times$ 0,35) ou 1.575 calories, chaque calorie consommée dans cet appareil d'utilisation coûtera 0 fr. 26 si l'on admet que le charbon employé vaut 42 francs la tonne.

Si maintenant on suppose que l'énergie électrique coûte 1,5 centimes le kilowatt-heure (en utilisant une force motrice hydraulique), sachant que 1 kilowatt-heure vaut 0,24 $\times$ 3,600 ou 864 calories, le prix de la calorie sera de 0 fr. 17 pour la chaudière électrique si le rendement est de 98 0/0. On voit donc que la chaudière Ougrimoff permet de réaliser une économie de 33 0/0. Cet appareil constitue donc une nouvelle application industrielle du chauffage par l'électricité qui peut prendre un grand développement par suite de l'économie qu'elle fournit en permettant de produire rapidement de la vapeur d'eau.

Appareil Neely pour la vaporisation de l'eau par l'arc électrique. — M. Thomas W. Neely a récemment imaginé un procédé permettant d'obtenir facilement de la vapeur au moyen de l'arc et qui présente certaines différences avec

le procédé Ougrimoff[1]. La chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau est produite par un arc placé à l'intérieur de la chaudière. Un point important à signaler est l'introduction d'une vapeur hydrocarbonée au centre de l'arc; cette vapeur se combine à l'oxygène mis en liberté par l'électrolyse de l'eau, et la

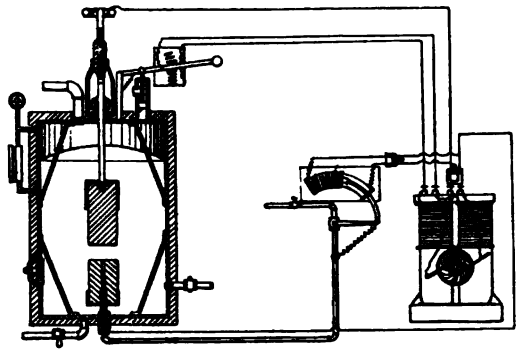


Fig. 199. — Chaudière électrique Neely.

combustion qui en résulte fournit une nouvelle quantité de chaleur au liquide à échauffer. Les essais du dispositif imaginé par M. Neely (*fig.* 199) ont abouti, paraît-il, aux résultats les plus satisfaisants.

Calorifère à arc. — L'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft construit des calorifères transportables à arcs électriques, dans lesquels ces derniers, au nombre de deux, sont montés en série, et leurs rhéostats disposés de telle façon qu'ils puissent récupérer sous forme de chaleur l'énergie électrique qu'ils consomment. L'arc est produit (*fig.* 200) entre un charbon et une tige de cuivre placée dans l'enveloppe de la lampe et reliée métalliquement à une plaque de chauffage qui contribue à répartir la chaleur produite. On emploie des charbons ayant 30 centimètres de longueur et $1^{cm},3$ de diamètre.

Les arcs sont enfermés dans une enveloppe étanche de manière à se trouver dans une atmosphère très peu oxydante afin

1. *L'Électricien*, 26 novembre 1904.

de réduire le plus possible l'usure des charbons et de la tige de cuivre. Lorsqu'on veut remplacer les charbons, il suffit d'enlever le couvercle et, le mécanisme se trouvant dégagé, on peut facilement opérer ce remplacement. On peut également remplacer la tige de cuivre, mais son usure est si faible qu'elle peut durer presque six mois en service continu.

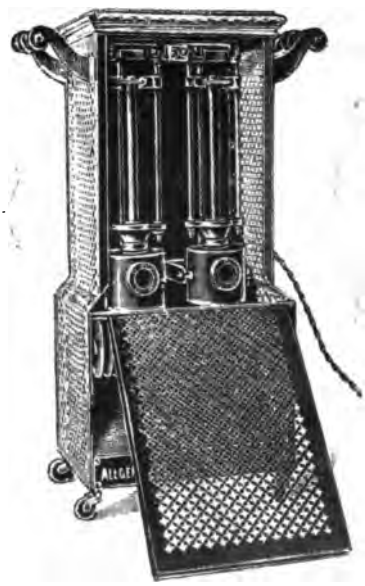


Fig. 200. — Calorifère transportable avec arcs électriques de l'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft.

La même Société construit des fers à souder à arc, pouvant fonctionner soit avec le courant continu, soit avec le courant alternatif (*fig.* 201). Les fers à souder à courant continu nécessitent l'emploi d'un rhéostat spécial et ceux à courant alternatif d'une bobine de réaction ; on construit également des machines à marquer au feu, des fers à repasser de différents modèles, chauffés par l'arc électrique.

Soudure électrique. — Historique. — Définitions. — L'idée de la soudure électrique est moins récente qu'on le pense

généralement. Déjà, en 1867, Wilde portait au rouge blanc des fils de cuivre de 5 à 6 millimètres de diamètre ; mais ses recherches sur la soudure demeurèrent sans résultat[1]. Plus tard, en 1881, Siemens soudait facilement des fils de fer ayant 3 millimètres de diamètre, en employant un courant de 60 ampères. En 1887, Joule indiqua, dans son mémoire sur la fusion des métaux par l'électricité, les principales conditions de la soudure électrique ; néanmoins c'est à Elihu Thomson que l'on doit les premiers essais industriels de soudure électrique.

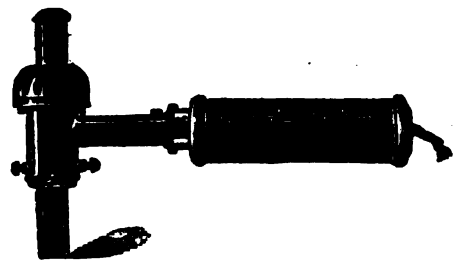


Fig. 201. — Fer à souder à arc de l'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft.

D'autres procédés, très ingénieux également, ont été mis en pratique et sont appliqués aujourd'hui sur une grande échelle ; nous les décrirons successivement.

Si l'on met deux barres ou tiges de métal, dont les extrémités se touchent, en communication avec les pôles d'une source d'énergie électrique pouvant fournir une très grande intensité, la résistance énorme qu'offrent les rugosités et l'oxydation légère des surfaces de contact déterminent pendant le passage du courant une élévation de température. Dès que la température de soudage est atteinte, les barres sont rapidement pressées l'une contre l'autre, et il ne reste plus alors qu'à laisser refroidir la soudure. C'est sur ce principe qu'est basé le premier procédé que nous allons décrire.

Premiers essais de soudure électrique d'Elihu Thomson. — Généralement, les soudures de deux métaux homogènes ou

1. Dacremont, *Traité d'Électricité* (t. II), Dunod, éditeur.

hétérogènes sont caractérisées par une augmentation de dimensions au point de jonction et un manque de symétrie qui présentent certains inconvénients pratiques. Le professeur Elihu Thomson a résolu le premier le problème de la soudure électrique, en créant un ensemble de dispositions qui permettent

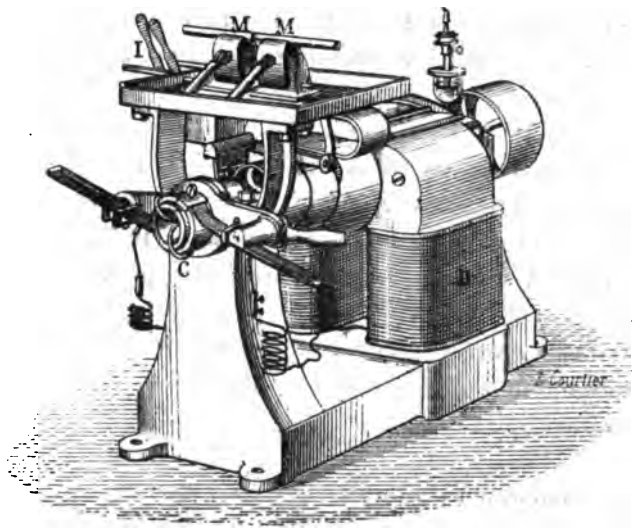


Fig. 202. — Appareil pour la soudure électrique (système E. Thomson).

de réaliser des soudures autogènes et particulièrement de réunir deux fils bout à bout sans que l'on puisse s'apercevoir ultérieurement de l'opération.

En principe, sa première méthode consistait à rapprocher les parties à réunir et à opérer la fusion nécessaire à la soudure par le passage d'un courant de grande intensité[1]. Voici comment l'idée était réalisée en pratique : Une machine à courants alternatifs est reliée, par l'intermédiaire d'un rhéostat à résistance variable et d'un interrupteur, à une bobine de fil fin roulée sur une partie d'un anneau en fer doux, où elle forme le circuit primaire ou inducteur du transformateur. Le circuit secondaire ou induit se compose de quelques tours seulement

1. *L'Électricien*, 18 septembre 1886.

d'un gros conducteur, dont la résistance est par suite très faible ; les extrémités des fils de ce circuit secondaire sont réunies à une paire de pièces massives, formées d'un métal bon conducteur, portant différents appareils permettant de mettre rapidement en place les fils à souder. Les fils étant amenés en contact par une douce pression, on fait passer le courant ; les extrémités des fils fondent et, pressés l'un contre l'autre, forment un joint soudé parfait dont la composition est absolument homogène avec le reste ; la partie ainsi soudée peut être pliée, roulée, étirée et martelée sans se rompre. Cette méthode permet de souder aisément le cuivre, le laiton, le fer, l'étain, le maillechort, de même qu'on peut également souder le maillechort avec l'acier ou avec le fer, le laiton avec le fer, etc. Il faut naturellement que les métaux soient très propres pour assurer un bon contact ; les avantages que présente cette méthode sont évidents, car elle rend en particulier faciles et simples certaines opérations qui étaient autrefois difficiles ou même impossibles.

Perfectionnements apportés à ce procédé. — Après avoir été l'objet de nouvelles expériences, le procédé E. Thomson a été rapidement appliqué dans l'usine de la Thomson-Houston Company, dans laquelle toutes les soudures entre fils de cuivre et de fer sont faites électriquement ; la méthode a été appliquée à la soudure des tubes de fer, laiton, cuivre et plomb, aux lames de scies sans fin, aux cercles de tonneaux, aux chaînes de fer et d'acier, à l'allongement ou au raccourcissement des outils ; l'inventeur réclame, en faveur du procédé, une économie de temps et d'argent.

Les courants très intenses exigés par la soudure sont obtenus à l'aide d'accumulateurs ou de transformateurs ; c'est à ces derniers que l'on donne la préférence, eu égard aux facilités de réglage qu'offre la machine génératrice, en agissant simplement sur le circuit d'excitation. Une machine de 20 chevaux à 1.800 tours par minute produit un courant de 20 ampères et 600 volts que le transformateur réduit à 1 volt et 12.000 ampères.

Cette machine, utilisée vers 1887, n'a que 5 kilogrammes de cuivre sur l'induit et moins de 2 kilogrammes sur les inducteurs : elle peut fournir sans danger cette puissance énorme, car elle ne travaille que pendant de courts instants et d'une façon intermittente ; les transformateurs que cette Société employait à cette époque étaient de deux sortes : les uns, à circuit magnétique ouvert, les autres à circuit magnétique fermé.

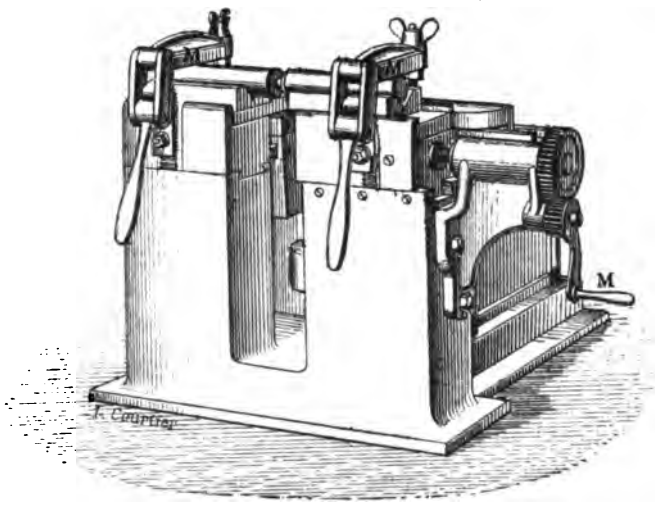


Fig. 203. — Appareil pour la soudure électrique (système E. Thomson).

Voici comment on opère : les pièces à souder étant convenablement nettoyées, on les rapproche et on les fixe entre les mâchoires MM disposées aux extrémités du circuit induit de grande intensité (*fig.* 202 et 203) ; on met un fondant sur le joint, du borax en poudre si le point de fusion est élevé, ou du chlorure de zinc pour les métaux dont le point de fusion est bas. On a pu ainsi montrer un canif à la monture duquel on avait soudé une nouvelle lame pour remplacer celle qui était cassée, sans démonter le manche en écaille, qui n'a nullement souffert de l'opération.

Les procédés que l'on emploie aujourd'hui ne diffèrent de ces premières méthodes que par un outillage perfectionné et une mise en marche pratique et sûre. Tandis que dans les pro-

cédés de soudure par l'arc proprement dit que nous étudierons plus loin, on utilise généralement le courant continu, dans le procédé Thomson on se sert uniquement de courant alternatif; les alternateurs produisent le courant à basse tension; lorsqu'ils ne sont utilisés que pour alimenter des machines à souder, ils ont une puissance variant entre 4 et 150 chevaux. Les machines à souder affectent différentes formes selon les dimensions des pièces à souder. Chaque machine comprend essentiellement un transformateur muni de pinces appropriées pour saisir et maintenir solidement en place les deux parties à réunir ; pour presser l'une contre l'autre les extrémités, on utilise un dispositif mécanique, hydraulique ou autre. En général, le transformateur est placé sous une sorte d'établi sur lequel glissent les pinces de serrage.

Quand les machines sont de petites dimensions, les pièces à souder sont pressées automatiquement ; de même le courant s'interrompt de lui-même quand le moment est venu. On dispose les machines de grandes dimensions de telle sorte qu'on puisse établir une circulation d'eau permanente, permettant de refroidir le circuit secondaire du transformateur, afin d'éviter un échauffement exagéré de celui-ci. Un interrupteur permet d'ouvrir et de fermer à volonté le circuit primaire ; dans quelques appareils, cet interrupteur est même rendu automatique.

Une installation complète de soudure électrique peut comprendre plusieurs machines alimentées en même temps par un seul alternateur de puissance suffisante[1] ; l'énergie électrique nécessaire peut également être fournie par une canalisation publique, lorsque le courant alternatif est à la tension de 50 ou de 100 volts environ ; lorsqu'on veut souder des pièces dont la section dépasse 280 millimètres carrés, il est préférable d'alimenter la machine à souder par une génératrice spéciale.

1. L. de Kermond, *Matériel pour la soudure électrique par le procédé Elihu Thomson* (*l'Électricien*, 14 novembre 1903).

Applications et avantages du procédé Elihu Thomson. — Les machines à souder du système Thomson ont reçu de nombreuses applications dans l'industrie ; cela se comprend facilement, car elles ne produisent ni poussières, ni oxydes, ni projections de matières quelconques, et on peut les placer dans n'importe quelle partie d'un atelier. En carrosserie, on s'en sert pour souder les bandages des roues ronds, demi-ronds, plats, ovales ou demi-ovales, les essieux, moyeux, cercles de moyeu, glissières, marchepieds, fers ronds, équerres, fils d'acier pour jantes en caoutchouc, carcasses de voitures et en général toute la quincaillerie pour carrosserie.

La puissance nécessaire pour obtenir les différentes soudures est en général à peu près proportionnelle à la section transversale de la pièce de métal, à l'endroit où doit s'effectuer la soudure. Le tableau ci-dessous donne une idée exacte du temps nécessaire pour effectuer divers travaux de soudure électrique ; le temps indiqué est celui pendant lequel on doit faire passer le courant dans les machines.

FER ET ACIER			CUIVRE		
Section en mm²	Temps en secondes	Puissance en chev. nécessaire à la dynamo	Section en mm²	Temps en secondes	Puissance en chev. nécessaire à la dynamo
250	33	14,4	62	8	10
500	45	28	125	11	23,4
750	55	39,4	187	13	31,8
1.000	65	48,6	250	16	42
1.250	70	57	312	18	51,9
1.500	78	65,4	375	21	61,2
1.750	85	73,7	440	22	72,9
2.000	90	83,8	500	23	82,1

L'avantage le plus appréciable de ce procédé consiste en ce que les soudures sont tout à fait homogènes et que la nature du métal, à l'endroit des joints, est absolument semblable à celle de toutes les autres parties de la pièce ; en outre, la soudure se fait presque instantanément lorsque les pièces à réu-

nir ont une faible section. La figure 204 représente une enclume électrique imaginée par E. Thomson ; le transformateur est placé à la partie inférieure de l'appareil ; le circuit primaire

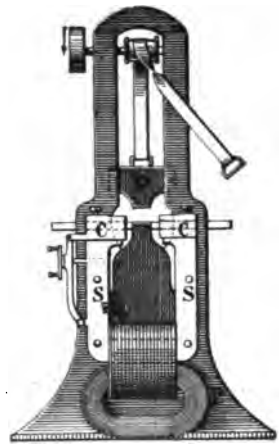


Fig. 204. — Enclume électrique.

est en P, tandis que le secondaire S vient aboutir à des mâchoires conductrices CC, destinées à effectuer le serrage des pièces à souder. A l'aide d'un marteau D, on peut rendre la soudure plus homogène.

Procédé de Bénardos. — Ce procédé consiste à utiliser directement la chaleur de l'arc pour fondre les métaux en contact ; les pièces à souder sont mises en contact et reliées au pôle négatif d'une source quelconque d'énergie électrique (*fig.* 205) ; un crayon de charbon communiquant par un conducteur souple au pôle positif de la source est amené au voisinage du point où doit s'effectuer la soudure, puis soulevé doucement afin de produire l'arc qui fait fondre le métal et soude les parties en contact ; le pôle négatif auquel le métal est relié a la propriété de créer autour de celui-ci une atmosphère réductrice qui s'oppose à l'oxydation. Les ouvriers chargés de la soudure électrique doivent être protégés contre le rayonnement de l'arc par des verres rouges disposés sur la poignée du porte-crayon

positif ou tenues de l'autre main (*fig.* 208) afin d'éviter les douloureux effets de l'insolation.

En 1892, dans les ateliers Lloyd frères, on a fait une installation complète de soudure électrique, appliquant ce procédé et comprenant un moteur de 100 chevaux actionnant trois dynamos accouplées en quantité et chargeant en parallèle une batterie d'accumulateurs. La figure 207 montre l'aménagement d'un atelier de soudure; le dessin n'indique qu'une machine génératrice : il y en a trois en réalité. Un commutateur à portée de main de chaque ouvrier lui rend facile le réglage du courant, par interposition de résistances, d'après les nécessités de l'opération. Les pièces à souder *a* et *a'* sont rapprochées et mises en regard sur un marbre ou fonte E établi sur un soubassement isolé. Le charbon porté par l'instrument que nous avons décrit constitue le pôle positif de l'arc, le pôle négatif de la source

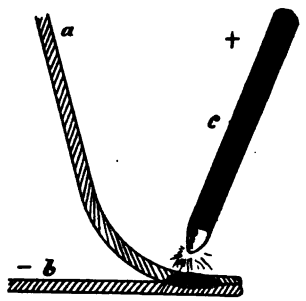


Fig. 205. — Procédé Bénardos pour effectuer la soudure de deux pièces métalliques au moyen de l'arc électrique.

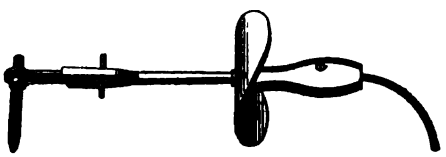


Fig. 206. — Appareil Bénardos pour la soudure électrique des métaux.

d'électricité étant relié comme toujours à l'objet à souder. L'arc qui jaillit alors enveloppe les parties à réunir, en face desquelles il se trouve; la soudure peut s'effectuer, soit en ramollissant jusqu'à leur fusion les lèvres de jonction des pièces, soit en y interposant des fragments de fer ou d'acier.

On limite la suture à de petites longueurs à la fois, parce qu'immédiatement après chaque opération fractionnée la partie traitée est soumise à un martelage qui fait disparaître la struc-

ture granuleuse du métal. L'outil porte-charbon se compose (*fig.* 206) d'un manche de bois traversé par le câble amenant le courant et d'une tige métallique terminée par un œillet, qui retient captif le crayon de charbon : un disque métallique

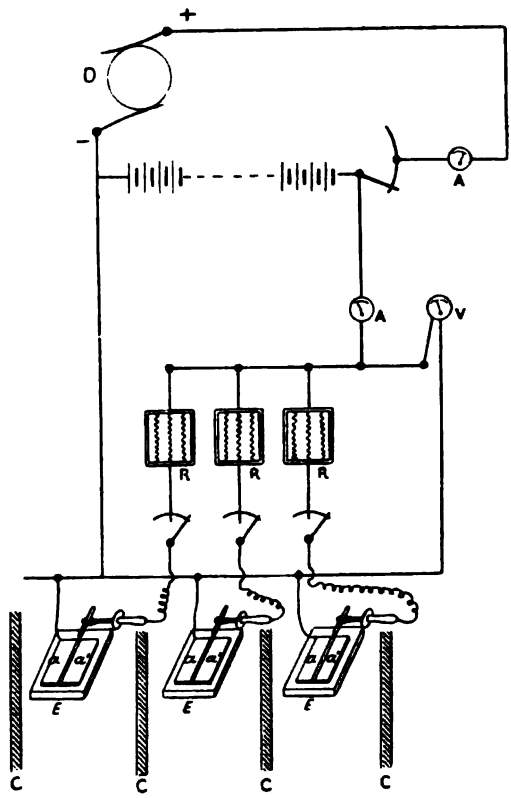


Fig. 207. — Schéma d'une installation de soudure électrique (système Bénardos).

revêtu d'une couche d'amiante sur la face orientée vers l'opérateur préserve la main des gigeoiments d'étincelles du foyer incandescent.

Les ouvriers soudeurs sont répartis dans des compartiments fermés par des cloisons en bois CCCC, dans lesquelles sont pratiquées de grandes fenêtres en verre rouge. Cette disposition a pour but de garantir les yeux de toute personne pas-

sant dans cet endroit de l'atelier, contre l'éblouissement accidentel et pernicieux des puissants arcs électriques. MM. Lloyd, estiment, après une longue expérience que la dépense occasionnée par la soudure au moyen de l'arc peut être inférieure des 3/4 à celle que comporte le procédé du chalumeau à gaz.

Malgré cela, ce procédé est loin de posséder les avantages du procédé E. Thomson, car la source de chaleur est extérieure et n'agit pas par suite avec autant d'efficacité.

Procédé Bremer. — Nous avons indiqué, dans le chapitre consacré à l'*arc voltaïque*, l'avantage que possèdent les charbons additionnés de sels à bases alcalino-terreuses, quant à la fixité de la lumière de l'arc. Grâce à la grande longueur de l'arc, ils se prêtent beaucoup mieux aux applications de la soudure électrique que les charbons ordinaires. On a employé surtout jusqu'ici, pour augmenter la surface d'échauffement des pièces métalliques à joindre, des oxydes ajoutés à l'une des électrodes ou même aux deux électrodes en charbon, comme par exemple de l'oxyde de fer ou de l'oxyde de cuivre ; mais de pareilles additions rendent l'arc inconstant, et le métal traité s'égoutte en partie, ce qui est un grave inconvénient. De plus l'arc ne se trouve alors augmenté que dans une mesure insignifiante.

Fig. 208. — Appareil protecteur employé dans la soudure par l'arc électrique.

Par contre, on obtient des résultats bien plus satisfaisants lorsqu'on ajoute aux électrodes de charbon, dans une proportion de 2 0/0 environ, des fluorures de calcium ou des oxydes de métaux alcalino-terreux. De pareilles électrodes donnent un arc très fixe et de grande dimension, à l'aide duquel il est très facile d'échauffer des plaques métalliques de grande surface. On peut, selon le résultat à obtenir, composer soit une seule électrode, soit les deux, et faire varier le degré de la

chaleur utilisée en rapprochant davantage le métal à traiter soit de l'électrode négative, soit de l'électrode positive.

D'après *l'Elektrotechniker*, la maison Hugo Bremer, de Neheim, appliquerait cette méthode et n'obtiendrait que des résultats très satisfaisants.

Procédé Lagrange et Hoho. — Le procédé de Lagrange et Hoho consiste à utiliser la chaleur dégagée par l'arc pour porter à la température du blanc soudant les pièces que l'on

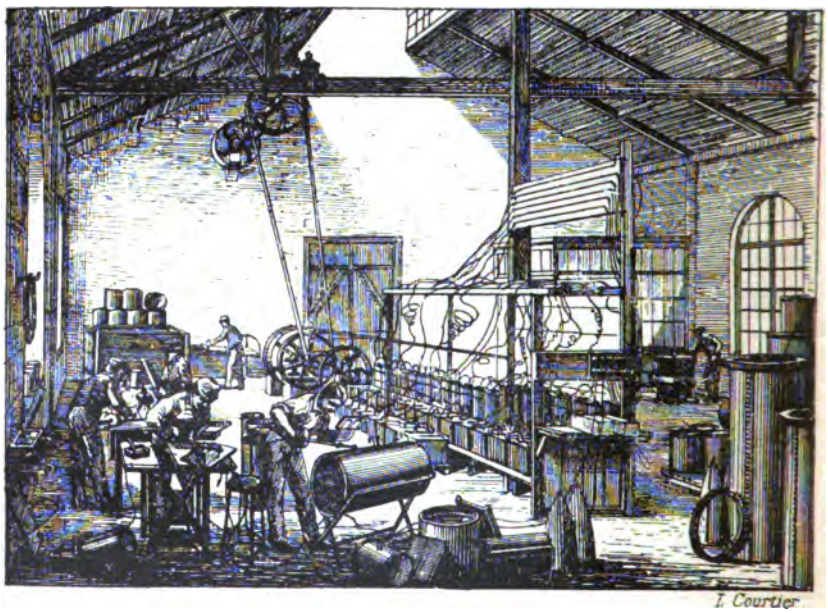


Fig. 209. — Atelier de soudure électrique (procédé Bénardos).

désire travailler, pour les souder ensuite par les procédés de forge habituels. La pièce à chauffer est reliée au pôle négatif d'une dynamo, formant l'électrode négative de l'arc qui se produit au sein d'une atmosphère de gaz hydrogène dégagé par l'électrolyse de l'eau, et enveloppant ainsi entièrement la pièce à travailler (*fig.* 210).

MM. Lagrange et Hoho ont donné de leur procédé la description suivante :

« Lorsqu'on plonge dans un électrolyte [1], comme électrode négative, un fil métallique de faible surface, en prenant pour électrode positive une lame conductrice de grande surface, on observe qu'il se forme, autour de l'électrode négative, une sorte de gaine lumineuse. Ce phénomène a été signalé depuis longtemps déjà par un grand nombre de physiciens, parmi lesquels nous signalerons G. Planté ; en 1889, MM. Violle et Chassagny ont, les premiers, recherché les valeurs expérimentales qui en déterminent la production. Nous avons nous-mêmes continué cette étude. Nous avons recherché notamment l'influence que le degré de concentration de l'électrolyte exerce sur la production du phénomène, celle de la forme de l'électrode, etc.

« Les études que nous avons faites du phénomène nous ont montré que la plus grande partie de l'énergie électrique, produite par le générateur, vient se dépenser dans cette gaine où elle se retrouve sous forme de chaleur et de lumière. »

D'après eux, la production de chaleur dans la gaîne est très remarquable : la quantité de chaleur que l'on peut, par ce moyen, faire dégager en un temps donné sur un corps, et par suite les températures que l'on peut atteindre sont supérieures à celles que l'on peut réaliser par tout autre procédé.

« Grâce à l'ensemble des propriétés que le *phénomène de la gaine* présente, on peut produire, en des endroits donnés et limités d'un corps, un dégagement de chaleur *excessivement intense et rapide.* »

Au point de vue de la rapidité de l'action calorifique, on peut citer les deux expériences suivantes : Si l'on divise une barre de fer de $0^m,10$ de longueur et de $0^m,01$ de diamètre, par exemple, en 10 parties égales de 1 centimètre de longueur, on peut chauffer les 1er, 3e, 5e, 7e et 9e centimètres, sans que les 2e, 4e, 6e, 8e et 10e centimètres ne subissent aucune action calorifique. De plus, les premières parties indiquées peuvent être portées à la température de fusion sans que les secondes

1. *Comptes Rendus*, 13 mars 1893.

manifestent la plus petite chaleur ; on peut y porter la main et saisir la tige dès que l'on a produit ce phénomène.

Si l'on chauffe par ce procédé une tige d'acier, la chaleur pénètre dans la masse par la surface ; si l'on interrompt le courant, la tige aussi chauffée est remise en contact direct avec le liquide froid : cette tige subit donc une trempe dont l'effet ne s'exerce naturellement que sur la partie qui a été chauffée au rouge, c'est-à-dire sur une couche superficielle d'une certaine épaisseur. L'intérieur, qui n'a pas été chauffé, ne manifeste évidemment aucun changement ; l'épaisseur de la couche trempée varie avec l'intensité et la durée du courant.

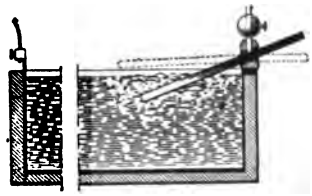


Fig. 210. — Appareil Lagrange et Hoho.

Les résultats de ce procédé sont ainsi décrits par les inventeurs : si l'on brise une tige d'acier ainsi trempée, on constate parfaitement, sur la cassure, deux structures complètement différentes : la couche superficielle forme une espèce d'écorce durcie, à grain fin, qui enveloppe l'intérieur fibreux et tenace. On peut obtenir aussi sur une même tige d'acier et sur une même section des trempes de duretés différentes.

Si, au lieu de prendre une tige d'acier, on opère avec une tige de cuivre, on peut modifier de même superficiellement sa structure moléculaire ; mais, comme on le sait, les effets de la trempe ne sont point semblables à ceux qu'on obtient avec l'acier.

L'appareil se compose d'un bassin en bois revêtu intérieurement de plomb ; on réunit ce plomb au pôle positif du générateur d'électricité ; ce bassin contient une solution aqueuse de carbonate alcalin ou d'acide sulfurique servant d'électrolyte ; l'objet à chauffer plonge dans cette solution ; en employant une f. é. m. d'environ 110 volts, l'hydrogène qui se dégage forme une gaine gazeuse incandescente qui, tout en portant l'objet au rouge blanc, le préserve de l'oxydation. On emploie très souvent ce procédé pour le chauffage des rivets avec

lesquels il a donné les résultats les plus satisfaisants (*fig.* 211).

Mais, malgré cela, il y a eu beaucoup d'essais infructueux de ce procédé ; en effet, il n'échauffe la masse métallique au rouge blanc et même jusqu'au point de fusion qu'à la périphérie seulement ; le noyau intérieur du métal est loin d'atteindre la température soudante absolument indispensable. Par suite de ce manque d'homogénéité, les bords seulement des pièces se soudent, tandis que les parties centrales ne subissent qu'un collage n'ayant pas de solidité. Pour que deux masses métalliques puissent réellement être soudées l'une à l'autre, il faut qu'il y ait pénétration réciproque des molécules des deux corps et que ces derniers se lient intimement. C'est l'unique moyen d'avoir une jonction qui offre la même résistance qu'une pièce unique. D'autre part, cette pénétration réciproque des deux masses prévient la formation de soufflures et de vides à la place soudée.

C'est pour parer à ces inconvénients du procédé Lagrange qu'un grand industriel allemand des provinces du Rhin a fait breveter, en 1900, un procédé qui donne d'excellents résultats.

Modifications apportées au procédé Lagrange et Hoho. — Cette modification consiste à chauffer au préalable les

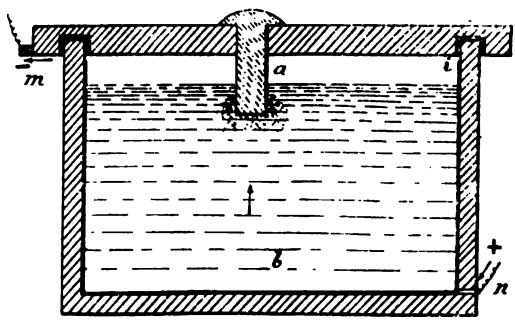


Fig. 211. — Appareil Lagrange et Hoho pour le chauffage électrique des rivets.

parties métalliques à rejoindre, dans une forge, four à gaz ou autre système, à la température de soudure, puis, lorsque cette

première opération est faite, à les introduire dans le bain électrolytique et à les soumettre dans le bain même à l'action d'une presse énergique, les pièces étant toutes réunies d'avance au pôle négatif d'une dynamo. Le courant n'a qu'une action de courte durée sur le métal, qu'il porte rapidement au blanc soudant ; c'est précisément à ce moment qu'agit la presse pour produire une jonction absolument parfaite entre les deux corps. Ce procédé est tout à fait logique et très peu coûteux, puisque le courant n'est employé que pendant le temps strictement nécessaire à opérer la soudure et non à produire l'échauffement total des masses métalliques.

Procédé Burton. — M. Burton, de Boston, a imaginé quelques appareils destinés à la soudure électrique et qui ne peuvent être considérés que comme une simple modification des appareils Lagrange et Hoho[1]. Il a pris à ce sujet différents brevets : l'un concerne la composition du bain, qui consiste en une solution aqueuse de carbonate de soude et de borax ; un autre est relatif à un dispositif permettant de maintenir le métal pendant l'échauffement ; la revendication comprend la combinaison d'un bain, d'une pince automatique montée sur les bords du récipient contenant le bain et des connexions reliant celui-ci et la pince aux pôles d'un générateur d'électricité. Les mâchoires mobiles de la pince sont disposées de manière que l'on puisse régler leur action et obtenir l'inclinaison convenable. Un autre brevet concerne la manière de placer le métal sur un support non conducteur au-dessous de la surface du bain et d'abaisser ou d'élever la hauteur du liquide pour obtenir les conditions dans lesquelles doit s'effectuer l'opération. La figure 212 représente en plan, et la figure 213 en coupe l'appareil auquel se rapportent ces spécifications. La figure 214 est une autre forme du même appareil.

Le récipient est de préférence en porcelaine, en terre réfractaire ou en terre cuite doublée de porcelaine ; il est protégé extérieurement par un revêtement en bois. L'électrolyte consiste en une solution de sel de soude dont le poids spécifique est

de 1,306 à 29° cent., ou en une solution de soude et de crême de tartre d'un poids spécifique de 1,255 à 25° cent. ou encore en une solution de carbonate de soude et de borax dont la

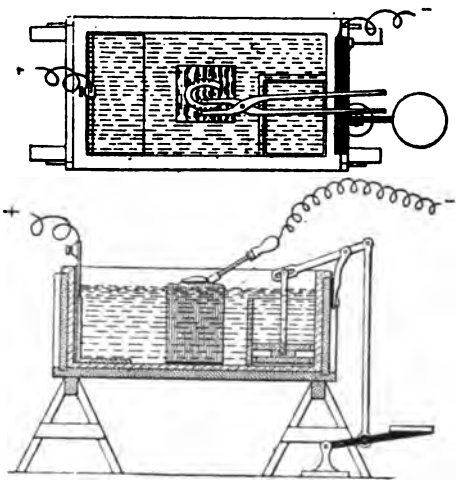


Fig. 212 et 213. — Appareil Burton pour la soudure électrique (premier type).

proportion est de 3/4 d'eau pour 5kg,436 de carbonate de soude et de 453 grammes de borax. La surface de contact

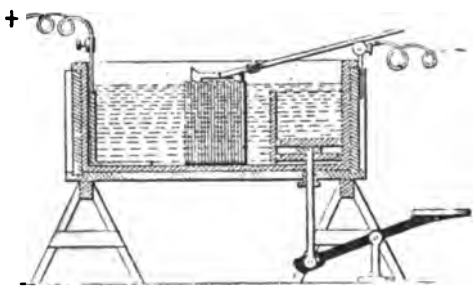


Fig. 214. — Appareil Burton pour la soudure électrique (deuxième type).

de l'anode avec le liquide est beaucoup plus grande que celle de l'objet métallique à chauffer. Cette plaque est en plomb, en cuivre ou en toute autre matière conductrice convenable; elle est de préférence de forme angulaire, une partie reposant sur le fond du récipient et l'autre étant parallèle au bord supé-

rieur. Le métal à chauffer est placé sur un support dont la surface est normalement au-dessus du bain. Ce support est constitué par une substance non conductrice, telle que de la terre réfractaire, ou mieux de l'ardoise. La surface sur laquelle repose le métal est striée, ce qui permet au liquide d'être en contact avec toutes les faces du métal, et la couche gazeuse incandescente d'envelopper complètement ce dernier. Le voltage est de 120 à 150 volts sous une intensité variable avec les dimensions ou le volume du métal à chauffer.

Fig. 215. — Appareil Burton pour la soudure électrique (troisième type).

Dans un autre brevet, il s'agit d'un récipient portatif pourvu d'une cloison poreuse et d'un support fixe sur l'un des côtés ; ce support est relié à un conducteur électrique pourvu d'une poignée isolante. La figure 215 donne une coupe de cet appareil, plus spécialement destiné au chauffage des rivets.

Chalumeau à arc, système Zerener. — Quelques multiples que soient les applications de soudure électrique par les procédés que nous venons de décrire, il existe un certain nombre de travaux pour lesquels on ne peut commodément les employer. M. Scott Anderson, de Sheffield, a imaginé un appareil, désigné sous le nom d'appareil Zerener, et fondé sur le phénomène bien connu de la déviation de l'arc voltaïque sous l'action d'un électro-aimant. On comprend aisément que cet arc convenablement dirigé puisse faire l'office de chalumeau à température très élevée et permettre d'effectuer des soudures, brasures, etc.., délicates, plus facilement qu'aucun des autres

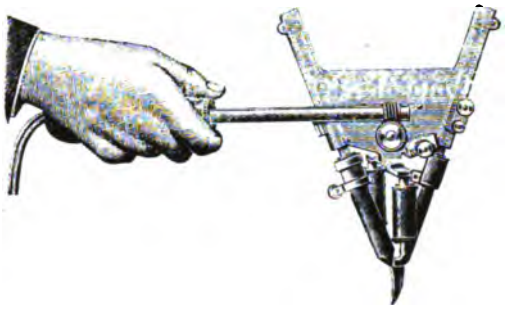


FIG. 216. — Chalumeau à arc, système Zerener (petit modèle).

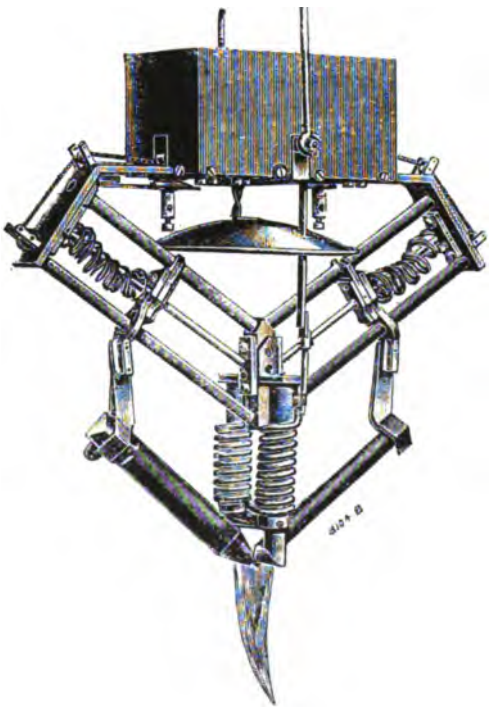


FIG. 217. — Chalumeau à arc, système Zerener (grand modèle).

procédés. L'inventeur a donné à son appareil deux formes différentes suivant les dimensions et la puissance de la flamme à obtenir.

Dans le petit modèle, l'envoi du courant se fait à l'aide d'un poussoir (*fig.* 216); la position relative de l'électro-aimant se règle à volonté et permet de diriger l'arc suivant les besoins. Un ouvrier peut, avec ce petit modèle et une puissance de 5 chevaux, faire 2.000 brasures dans une semaine de cinquante-quatre heures. On peut ainsi effectuer divers travaux de laiton sur laiton, cuivre sur cuivre, cuivre sur acier, laiton sur fer, etc. Ce procédé a été notamment appliqué à la confection de pièces de bicyclettes, telles que celles que montre la figure 218.

Pour des pièces plus grandes ou dans des ateliers plus importants, on emploie un appareil automatique dont le principe est le même, mais qui, au lieu d'être tenu à la main par l'ouvrier, est suspendu et peut prendre toutes les positions voulues, en même temps que l'alimentation électrique est faite automatiquement (*fig.* 217). Le courant peut varier de 1.500 à 3.000 ampères. Il permet de braser longitudinalement les tubes d'acier de 3 à 13 millimètres d'épaisseur à un prix de revient soutenant avantageusement la comparaison avec le système actuel de rivetage; il s'applique notamment à la fabrication des tonneaux d'acier; la soudure complète d'un petit baril de 180 litres ne demande pas plus d'une demi-heure avec une puissance absorbée de 18 chevaux effectifs. L'installation de ce chalumeau est très simple : elle n'exige pas d'accumulateurs et peut se faire à peu de frais accessoires partout où existe une distribution d'énergie électrique ; sa mobilité est également un de ses principaux avantages.

Chalumeau électro-magnétique à arc tournant, système Coffin. — M. Coffin emploie sous une forme des plus ingénieuses, le procédé de soudure par l'arc. Son appareil, qu'il a appelé chalumeau électro-magnétique à arc tournant se compose (*fig.* 219) de deux charbons A et B disposés concentriquement et séparés par une matière isolante. Un

électro-aimant C, alimenté par une dérivation $x'y'$ du courant de l'arc, entoure ces charbons, de sorte que, dès que l'on fait passer le courant, l'arc jaillit entre eux avec une vitesse croissante, à mesure que l'intensité du courant augmente de manière à couvrir la soudure sur la plus grande surface.

Fig. 218. — Pièces métalliques soudées au moyen du chalumeau à arc.

Réparation des chaudières par la soudure électrique. — Les renseignements qui suivent vont nous montrer l'importance industrielle que présente la soudure électrique depuis quelques années.

On employait dans une fabrique de soude caustique de grandes chaudières à évaporer, en fonte, d'une capacité de 2.000 kilogrammes[1] ; avec le temps, les parois de ces chaudières présentèrent des parties corrodées ; la forme et la position des perforations indiquaient un phénomène électrolytique. Les corrosions, de 30 à 40 millimètres, s'élargissaient vers l'intérieur en forme d'entonnoir, tandis que le pourtour restait absolument intact. La réparation, au moyen de l'insertion d'un rivet de forme spéciale, ne donna aucun résultat, car les corrosions s'agrandirent bientôt et les rivets se détachèrent. On essaya donc d'effectuer les réparations au moyen de la soudure électrique.

1. *Electrotechnische Zeitschrift* (1901).

Pour cela, après avoir nettoyé les rebords des perforations, on boucha l'ouverture proprement dite par l'insertion d'un rivet, en enlevant l'excès de métal ; puis on enduisit la partie à traiter d'une bouillie de borax. On fit ensuite intervenir, comme source de courant, une dynamo de 400 ampères sous 125 volts, dont le pôle positif était relié à la masse de la chau-

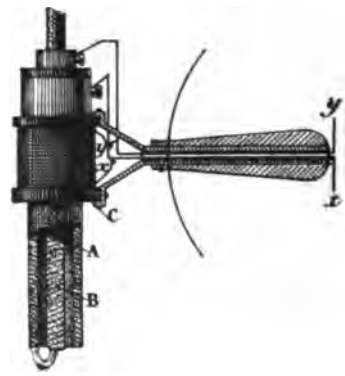


Fig. 219. — Chalumeau électro-magnétique à arc tournant (système Coffin).

dière et le pôle négatif à un support en cuivre ayant la forme de tenailles, pourvu d'une poignée de bois et d'un écran protecteur en amiante. Les tenailles supportaient un morceau de fonte placé sur la partie endommagée.

On forma l'arc voltaïque. Lorsque l'intensité du courant fut réglée convenablement, la pièce de fonte, maintenue dans le voisinage de l'endroit endommagé, fondit très rapidement et se répandit portée à l'incandescence, sur la partie avariée de la paroi de la chaudière. La température de soudage une fois atteinte, on soumit les parties molles et fondues à l'action de légers coups de marteau; il se forma alors de petites bulles qui crevèrent avec explosion. Par suite des vapeurs de borax, l'arc voltaïque atteignait une longueur de 80 à 90 millimètres et donnait une large flamme stable, en forme d'éventail. Les électrodes employées avaient une épaisseur de 30 millimètres; elles étaient constituées par un charbon homogène ayant environ 25 centimètres de longueur. L'intensité du courant variait de

250 à 400 ampères, et la tension de 45 à 65 volts; l'opération dura environ une demi-heure; mais il fallut interrompre fréquemment le travail, car la lumière, qui était d'un blanc violet intense, fatiguait énormément la vue.

Au commencement, les ouvriers travaillèrent en se garantissant seulement les yeux avec des verres rouge foncé; mais bientôt la peau du visage et des mains était fortement occupée, au point de se détacher d'elle-même au bout d'une journée, après de vives douleurs. Bien plus, un spectateur, qui se trouvait à une distance de $2^m,5$ de l'arc, subit des ampoules très douloureuses au visage. En outre, les ouvriers étaient atteints par tout le corps d'un fort tremblement qui persista pendant plusieurs heures après chaque tentative. On donna alors aux ouvriers une sorte de casque dont la visière était pourvue de verres noircis; et on leur fit en outre revêtir des gants opaques. Ce n'est qu'en employant ces précautions que le travail pût s'effectuer sans accidents, à cette exception près que le tremblement se manifesta de nouveau, mais avec moins de violence.

Une fois le travail achevé, on constata que la soudure était lisse et solide, sans transition appréciable entre l'ancien et le nouveau fer; depuis, on n'a constaté aucune nouvelle perturbation appréciable; les points soudés n'accusent pas plus d'usure que les autres parties de la chaudière.

La maison Puitsh, de Berlin, a fait une application de la soudure électrique pour une réparation d'un cylindre de locomotive qui présentait, après la fonte, une fente traversant toute l'épaisseur de la paroi et s'étendant depuis la bride jusque vers le milieu du corps, sur une longueur de 73 centimètres. On commença par faire percer quelques trous sur tout le parcours de la fente, que l'on burina soigneusement afin de lui donner partout une largeur de 25 millimètres; on appliqua intérieurement une couche de sable épousant la courbure intérieure du cylindre, et on coula dans la cassure une certaine quantité de fonte ayant la même constitution chimique que celle du cylindre. Celui-ci fut réparé de cette

façon, et quelques coups de lime firent disparaître complètement toute trace de l'opération; le cylindre fut ensuite essayé à de hautes pressions et fonctionna parfaitement.

De même, le bâti d'une grande machine à vapeur Westinghouse, complètement travaillé, était tombé d'un wagon pendant le chargement, et un morceau de plusieurs décimètres carrés de surface avait été cassé; quelques jours plus tard, cette pièce était remise en état.

On peut ainsi réparer facilement les fentes ou les défauts d'une pièce métallique, resouder différentes parties entre elles lorsqu'une pièce est cassée en plusieurs morceaux, refaire les morceaux manquants, boucher les trous, réparer les soufflures et les dartres des pièces en fer, en acier ou en d'autres métaux ou alliages, fondre une nouvelle couche de métal sur les surfaces usées par de longs frottements, ce qui permet de refaire les pièces aux dimensions primitives.

On peut également couler de la fonte sur de l'acier, sur du cuivre sur du bronze; on peut de même placer une couche de fonte dure sur de la fonte tendre, boucher les anciens trous des pièces de machines qui sont en réparation, de même que ceux que l'ouvrier peut percer par erreur aux mauvais endroits et qui seraient de nature à compromettre la solidité des pièces. La réparation des pièces non réussies devenant réalisable, on voit de suite l'importance énorme de ces méthodes, tant au point de vue économique que matériel, car ces réparations sont beaucoup moins cher que s'il fallait refaire en entier de nouvelles pièces.

Emploi de l'arc électrique comme instrument tranchant. — On s'est servi dernièrement de l'arc électrique dans une mine de charbon du district de Dorthmund (Westphalie) pour détacher une pièce faisant partie d'une pompe : il était impossible de détacher les boulons corrodés par la rouille et on ne pouvait pas davantage songer à employer le marteau-ciseau à froid, à cause de l'emplacement restreint dans lequel il fallait opérer. On a donc eu recours à l'action d'un arc électrique

alimenté par une machine à courant continu de 320 ampères sous 110 volts. Au pôle positif de la machine on a relié un charbon de 20 millim. de diamètre renfermé dans un tube de verre parfaitement isolé, qui était pourvu d'une poignée permettant de le manier sans difficulté. Pour protéger les yeux des ouvriers, on disposait des lames de verre rouges et vertes. Le courant utilisé était de 320 ampères sous 60 à 70 volts. Le charbon a été placé à une certaine distance du point où il s'agissait de faire fondre le métal, et l'on a obtenu la fusion sur une largeur de 20 à 30 millimètres. Le charbon a été conduit de bas en haut, en regard de la partie métallique traitée et le détachement de la pièce a été complètement achevé après un travail de douze heures environ, par les soins de six ouvriers qui se sont relayés tour à tour.

On s'est servi également, à Chicago, de l'arc pour couper le fer et le réduire en sections maniables et faciles à transporter. On avait à enlever quatre grands réservoirs de tôle de 10 millimètres environ d'épaisseur : on relia l'un des pôles d'une machine dynamo à un réservoir et l'autre à une tige d'anthracite de 30 centimètres environ de longueur, portée par un manchon approprié. Dès que l'on mettait le charbon en contact avec le métal du réservoir, et qu'on l'écartait ensuite, il se produisait un arc qui chauffait le fer à blanc et le fondait, les gouttelettes jaillissant de tous côtés; cinq secondes suffirent pour percer la paroi, et, en déplaçant le charbon, on coupait le métal à la vitesse de 70 centimètres par minute.

Trempe de l'acier. — On a imaginé, il y a très peu de temps, un procédé électrique de trempe de l'acier qui peut être très avantageux lorsqu'on a besoin de durcir seulement la surface ou certains points d'une masse métallique; dans ce procédé, on se sert d'une électrode placée à proximité du point que l'on veut tremper, de manière à former un contact imparfait avec ce point; on fait passer par l'électrode un courant qui se rend à une autre électrode formant un contact parfait

avec la masse métallique; le métal, à l'endroit où le courant le pénètre, se trouve très fortement échauffé avec ou sans formation d'un arc; par contre, sur le parcours que suit le courant au travers de la masse pour arriver à l'autre électrode, le métal n'éprouve aucun échauffement sensible. On interrompt ensuite le courant et on laisse refroidir la partie

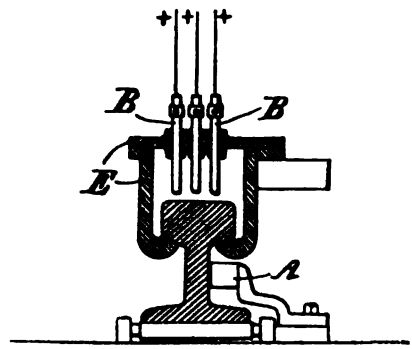


Fig. 220. — Trempe électrique de l'acier.

métallique échauffée. Le dispositif servant à amener et à faire sortir le courant reçoit des formes variées, selon la nature et la forme de la pièce métallique qu'il s'agit de tremper partiellement[1]. Par exemple, pour les rails de chemin de fer qui ne doivent être trempés que sur leur surface de roulement, on utilise le dispositif représenté en coupe verticale par la figure 220.

Les électrodes d'amenée du courant BB, qui peuvent être aussi nombreuses qu'on le désire, sont introduites isolées dans le couvercle d'une boîte imperméable à l'air, que l'on applique sur l'objet traité; d'un autre côté, l'électrode A est mise en contact parfait avec le rail. Les points de la surface de ce dernier, placées à proximité des extrémités des électrodes BB, se trouvent être fortement échauffées peu après l'établissement du courant; l'absence d'air favorise beaucoup cette élévation de température.

1. *L'Électricien*, 21 mai 1904.

Avec ce procédé, il est facile de tremper convenablement tout ou partie de la surface d'une masse métallique, qu'il s'agisse de cuirasses, d'outils, de rails ou de bandages de roues.

Soudure électrique des rails. — Il existe un procédé récent de soudure électrique des rails qui permet d'obtenir des lignes de voies ferrées d'une très grande longueur, ne

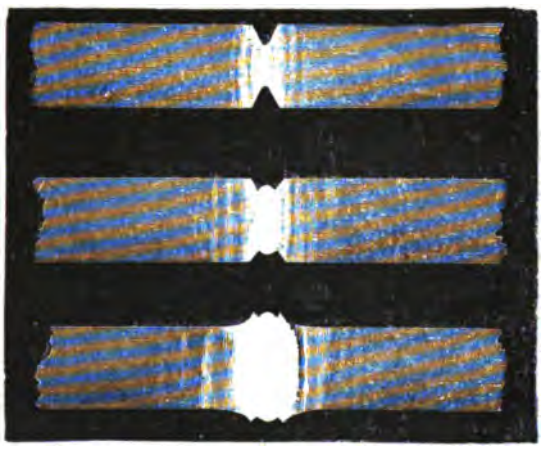


FIG. 221. — Différentes phases de la soudure électrique de deux barreaux métalliques.

faisant pour ainsi dire qu'une seule masse et sans que l'on ait à craindre des effets destructifs par suite de dilatations occasionnées par une élévation de température.

Le procédé consiste tout simplement à concentrer la chaleur dans des points déterminés en employant, au lieu de barres plates, des barres munies de protubérances ou bosses qui viennent en contact avec ceux-ci. On sait que dans le système employé par la Compagnie Johnson, en Amérique, les rails portent au joint deux barres accolées qui jouent le rôle d'éclisses et qu'on soude électriquement avec les rails. Dans le procédé dont nous parlons, les bosses seules sont en contact avec les rails et la chaleur se concentre dans ces parties.

Dès que la température voulue est atteinte, on arrête le courant et l'on exerce une pression mécanique très énergique sur les barres éclisses; en même temps on les refroidit rapidement par des moyens artificiels, tels qu'un arrosage abondant. On obtient ainsi un effet analogue à celui du martelage dans le travail de la forge et les résultats auxquels on est arrivé sont tout à fait satisfaisants : en effet, un effort de 160.000 kilogrammes n'a pas réussi à venir à bout d'une soudure ainsi faite.

On emploie des barres de 25 × 75 millimètres de section avec trois protubérances; une de ces barres est placée de chaque côté du rail; les protubérances ont une forme allongée et les barres une longueur de 0m,425; il est bon de faire observer que ces dernières se contractent en se refroidissant, obligeant ainsi les extrémités des rails à s'appliquer l'une contre l'autre, de manière à faire un joint parfait.

En 1897, on souda par ce procédé 1.600 mètres environ de voie; après un froid des plus vifs pendant le premier hiver, une fracture se produisit dans un ancien trou de boulon d'éclisse; mais il ne s'en est plus jamais reproduit ensuite. Tout récemment, 16.000 mètres de voie ont été soudés par le Morson Electric Ky, à Brooklyn. Bien que la soudure des joints ait été opérée pendant la période la plus chaude de l'année, il n'y a eu qu'une rupture sur 180 joints, soit environ 1/2 0/0. La Lorrain Steel Company exécute actuellement 80.000 mètres de voie à Buffalo en employant ce procédé. Sur cette longueur 40 kilomètres sont en rails de 18m,52 avec les extrémités non percées.

Avantages pratiques et économiques de la soudure électrique. — D'après ce que nous avons dit, il est facile de voir que la soudure électrique a passé la période d'expériences; elle se pratique aujourd'hui continuellement et tend à remplacer totalement les anciens procédés. Les avantages qu'elle présente sur eux et que nous avons signalés permettent de croire que, dans un bref délai, elle sera universellement employée. Pour les chemins de fer électriques, en parti-

culier, ce mode de fixer les joints présente un grand avantage, en assurant un bon retour du courant et la réduction au minimum des effets d'électrolyse; pour la fabrication et la réparation des chaudières, elle serait inestimable.

La figure 221 montre les différentes phases d'une opération de soudure électrique par le procédé Thomson ; on peut se rendre compte que la soudure au point de jonction des deux pièces métalliques est tout à fait homogène et c'est précisément en cela que consiste l'avantage de la soudure électrique.

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

Préface. V
Introduction. IX

CHAPITRE I

Phénomènes électrothermiques
Chauffage électrique. Fours électriques à lame métallique résistante

Transformation de l'énergie électrique en énergie thermique 1
Force électromotrice d'un courant. Intensité. Résistance. Puissance . . . 2
Unités électriques. 3
Chaleur dégagée par un courant traversant un fil métallique. Température des conducteurs. 4
Principales unités mécaniques et thermiques 5
Chauffage électrique. Classification des appareils 5
Appareils utilisant des résistances métalliques en fils nus 6
Fer à souder électrique. 8
Appareils utilisant des fils métalliques enrobés . . . . . .
Appareils utilisant des résistances constituées par des dépôts métalliques. 12
Appareils utilisant des résistances non métalliques placées à l'air libre. Résistances métallo-céramiques. 13
Appareils utilisant des résistances placées dans le vide. 15
Appareils utilisant des résistances liquides. 16
Chauffage électrique de l'eau 16
Appareils utilisant des lampes à incandescence 17
Fours électriques tubulaires à fil de platine pour laboratoire. Recherches de M. Charpy 18
Fours électriques à lame de platine. 19
Fours Heraens. 20
Fours horizontaux 22
Fours verticaux 23
Avantages des fours électriques tubulaires 24
Calcination et analyse des substances organiques à l'aide des fours tubulaires 25
Mesure de la température des fours électriques. Pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier. 27

CHAPITRE II

L'arc voltaïque et ses propriétés

Pages.
Définitions et généralités. 30
Expérience de Davy. 31
Description et aspect de l'arc électrique. 32
Transport de la matière dans l'arc. 34
Constitution de l'arc électrique; régions lumineuses et région sombre. . . 35
Zones de l'arc électrique. Recherches de M. Lehmann-Richter. 36
Recherches de M. Thomas sur la constitution de l'arc électrique. . . . 37
Arc sous pression. 38
Produits de la combustion de l'arc. 38
Force contre-électromotrice de l'arc. 39
Arc à courants alternatifs. 39
Arc électrique triphasé. 41
Arc à plusieurs courants. 42
Variations d'éclat de l'arc à courants alternatifs. Arcoscope de M. Hospitalier. 43
Action d'un champ magnétique sur l'arc électrique. 44
Constitution des charbons à arc. 44
Usure des charbons. 47
Perfectionnements apportés au fonctionnement de l'arc électrique. . . . 48
Bougie Jablochkoff 49
Charbons métallisés. 51
L'arc voltaïque entre deux tiges métalliques. Arc au mercure. 55
Intensité lumineuse de l'arc. 56
Action de l'hydrogène sur l'arc. 58
Température de l'arc voltaïque. 58
Recherches de M. Violle. 60
Travaux de MM. Wilson, Wanner, Le Chatelier et Féry. 63
Résultats. 64

CHAPITRE III

Classification des fours électriques

Historique 65
Classification des fours électriques industriels 66
1° *Fours à arc* 67
A. Fours à un seul arc à une électrode mobile 67
B. Fours à un seul arc à deux électrodes mobiles 68
C. Fours à arcs multiples. 68
2° *Fours à résistance* 70
3° *Fours à incandescence ou à résistance superficielle* 71
Fours à induction 72
Le premier fourneau électrique pour la fusion des métaux, inventé par Pichon en 1853. 72
Fours de Siemens 77
Four Louis Clerc : Lampe Soleil 81
Fours Cowles 83
Fours Grabau 86
Fours Wilson 88
Four Kiliani 95
Four Vincent 96

Pages.
Four Lelièvre 97
Four Acheson 100
Fours Minet. 101
Four Keller à capacités multiples 101
Four de l'Electric Reduction C°. 105
Four Menges 106
Four Héroult 107

CHAPITRE IV

Fours électriques de laboratoire

Œuf électrique. 108
Four en chaux vive de Moissan. 109
Fours électriques Moissan et Violle pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques. 112
Fours en calcaire et en magnésie. 114
Fours à tube 115
Volatilisation rapide des métaux dans le four Moissan 118
Cuivre 119
Argent 119
Platine 119
Aluminium 119
Etain. 120
Or. 121
Manganèse. 121
Fer 121
Uranium 121
Volatilisation des composés réfractaires. 122
Chaux 122
Magnésie 122
Zircone. 122
Silice. 123
Pyrophosphate de magnésium. 123
Amiante. 123
Action de la température du four électrique sur les oxydes métalliques . . 124
Oxyde de calcium 124
Strontiane. 125
Baryte 125
Magnésie 125
Alumine. 125
Oyxdes de la famille du fer (oxydes de chrome, de manganèse, de fer, de nickel) 125
Acide titanique 126
Oxydes de cuivre et de zinc 126
Propriétés de la chaux en fusion dans le four électrique. 126
Propriétés nouvelles des sulfures métalliques dans le four électrique. Recherches de M. Mourlot. 128
Cristallisation artificielle des sulfures anhydres de baryum, de calcium et de strontium 128
Sulfures de cuivre 129
Sulfure de bismuth. 130
Sulfure d'argent. 130
Sulfure d'étain 130
Sulfure de nickel 130

Pages.

Protosulfure de cobalt 131
Sulfure de plomb 132
Sulfure d'antimoine 132
Sulfure de zinc 132
Sulfure de cadmium 132
Sulfure d'aluminium 133
Four électrique Poulenc et Meslans 133
Fours Ducretet et Lejeune 137
Four électrique à réduction et à distillation 142
Four électrique pour petit laboratoire 144
Four Héroult pour expériences. 146
Four Borchers. 146
Four Steinmetz 147

CHAPITRE V

Le carbone et ses variétés. — Reproduction artificielle du diamant et du graphite dans le four électrique

Reproduction artificielle du diamant. Travaux de M. Moissan. Influence de la pression 148
Pouvoir dissolvant de la fonte de fer 151
Diamants noirs et diamants transparents 153
Influence de la vitesse de refroidissement. 155
Résultats des expériences de M. Moissan 156
Expériences récentes de M. Moissan 157
Préparation du graphite au four électrique. Oxydes graphitiques 159
Cristallisation du carbone sous l'action de dissolvants métalliques. . . . 161
Graphites foisonnants 163
Fours électriques Girard et Street pour la transformation du carbone en graphite. Charbons électro-graphitiques. 164
Propriétés des charbons électro-graphitiques. 167
Charbons pour fours électriques et pour électrolyse 168
Four Acheson pour la transformation du carbone en graphite 169
Vaporisation du carbone 170
Condensation de la vapeur de carbone : 172
1° Par distillation 172
2° Par condensation sur un corps froid 172
3° Par condensation sur une paroi chaude 172
Déplacement du carbone par le bore et le silicium 173

CHAPITRE VI

Les carbures métalliques et leur préparation au four électrique

Historique 175
Recherches de M. Moissan 176
Classification des carbures métalliques. 177
1° Carbures non décomposables par l'eau 177
2° Carbures décomposables par l'eau froide. 177
Procédés de préparation des carbures métalliques au four électrique . . . 178

Pages.
Carbure de fer, CFe^3. 179
Carbures de chrome, C^2Cr^3 et CCr^4 181
Carbure de molybdène, CMo^2 182
Carbures de tungstène, CTu et CTu^2. 183
Carbures de vanadium, CVa, de zirconium, CZr et C^2Zr, et de titane, CTi . 185
Carbures doubles : 187
Carbure double de tungstène et de chrome, $3Cr^3C^2$, Tu^2C 187
Carbure double de fer et de tungstène, $2Fe^3C$, $3Tu^2C$ 189
Carbure de lithium, C^2Li^2 190
Carbures alcalino-terreux (baryum, calcium, strontium), C^2R. 191
Carbure de cérium 192
Carbures de lauthane, C^2La, de néodyme, C^2Nd, et de praséodyme, C^2Pr. . 193
Carbures de samarium, C^2Sm, d'yttrium, C^2Y et de thorium, C^2Th. . . . 195
Carbure d'aluminium, C^3Al^4. 196
Carbures de manganèse, CMn^3, et d'uranium, C^3Ur^2 199
Fours électriques de Bullier pour la préparation industrielle des carbures métalliques 200
Action de quelques carbures sur l'eau froide. 204
Dissociation de certains carbures métalliques dans le four électrique. . . 205
Four Borchers pour la préparation des carbures métalliques 207

CHAPITRE VII

Le carbure de calcium et l'acétylène

Premières recherches sur le carbure de calcium 209
Travaux de M. Moissan effectués au four électrique 210
Propriétés physiques du carbure de calcium 211
Propriétés chimiques 213
Action de l'eau 214
Emploi du carbure de calcium pour préparer l'alcool absolu 215
Action des acides et des oxydants 216
Actions chimiques diverses 217
Pouvoir réducteur du carbure de calcium. 217
Procédés de fabrication des métaux et alliages par le carbure de calcium . 218
Emploi du carbure de calcium comme phylloxéricide 219
Impuretés du carbure de calcium industriel : silicium, soufre, fer, phosphore, carbone. 221
Dosage rapide de la chaux dans le mélange des matières premières . . . 225
Applications du carbure de calcium 226
L'acétylène et ses modes de production antérieurs à la découverte du carbure de calcium 227
Préparation de l'acétylène par le carbure de calcium. Propriétés physiques de ce gaz. Liquéfaction de l'acétylène 229
Propriétés chimiques de l'acétylène 230
Explosibilité de l'acétylène 231
Toxicité et impuretés de l'acétylène. 232
Flamme de l'acétylène. Son emploi dans l'éclairage. Appareils générateurs industriels 233
Solubilité de l'acétylène dans l'acétone. Propriétés de l'acétylène dissous . 234
Noir d'acétylène. Sa préparation et ses propriétés. 237
Acétylénomètre 239

CHAPITRE VIII

Fours électriques industriels pour la fabrication du carbure de calcium

Pages.
Préparation industrielle du carbure de calcium 241
Classification des fours électriques à carbure de calcium 242
Préparation du carbure de calcium pur avec des matières impures. . . . 243
Four de la Société des Carbures métalliques. 243
Marche de l'opération 246
Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux. . 248
Fonctionnement de ce four 251
Four Siemens et Halske 253
Four de l'usine de Flums (Suisse). 255
Fours à courants triphasés de la Société piémontaise pour la fabrication du carbure de calcium 258
Fours de l'usine de Spray (Caroline du Nord). 260
Fours du Niagara 263
Four de Froges 265
Four Knapp. 266
Four Ducasse 269
L'industrie du carbure de calcium dans les pays étrangers. 271
Principaux centres producteurs de carbure de calcium 273

CHAPITRE IX

Préparation et fabrication industrielle des métaux dans le four électrique

Métaux alcalino-terreux : calcium, baryum, strontium 277
Manganèse 278
Electro-métallurgie du manganèse par le procédé Gin 279
Glucinium 282
Alliages de glucinium 282
Zinc. Procédé Salguès 283
Four électrique Côte et Pierron pour la fabrication du zinc 285
Nickel. 287
Vanadium 287
Alliages de vanadium 289
Four électrique Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages . . 290
Chrome 293
Procédé Fievet et Germot pour l'obtention du chrome au four électrique. . 296
Ferro-chrome 297
Silichromite 297
Uranium. 298
Tungstène 300
Molybdène 302
Tantale 303
Titane. 305
Niobium 307
Cuivre. 308
Mercure 313
Zirconium et thorium 314

CHAPITRE X

Électro-métallurgie de l'aluminium et de ses alliages

Pages.
Historique 316
Procédés électrolytiques 318
Considérations générales sur le choix de l'électrolyte dans la fabrication de l'aluminium 319
Fours Cowles 320
Fours Minet 322
1° Four à deux électrodes et à source de chaleur extérieure. 323
2° Four à une électrode et sans source de chaleur extérieure 325
3° Four à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure. . . . 327
Four Wilson 327
Four Borchers. 328
Four Héroult. 331
Marche de l'opération dans le procédé Héroult 333
Considérations théoriques sur le procédé Héroult 334
Recherches de Tucker et Moody sur la réduction de l'alumine par la chaux et le charbon 338
Four Gooch. 339
Impuretés de l'aluminium industriel. 341
Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium 342
Propriétés lapidaires de l'aluminium 344
Usages de l'aluminium. 346
Alliages d'aluminium : 346
Bronze d'aluminium 346
Nickel-aluminium 346
Nickel-cuivre-aluminium 346
Nickel-fer-aluminium 347
Titane-aluminium 347
Partinium. 347
Antimoine-aluminium 347
Étain-aluminium 347
Ferro-aluminium 347
Ferro-silicium-aluminium 347
Magnalium 347
Principales usines d'aluminium 348
Aluminothermie 349
Corubis 349
Application de l'aluminothermie à la soudure des métaux. Thermite. Thermite-silicium 350
Ammonal 351

CHAPITRE XI

L'électro-sidérurgie ou la fabrication industrielle du fer et de l'acier au four électrique

Historique. 352
Considérations générales sur l'électro-sidérurgie. 353
Avantages des fours électriques dans la fabrication du fer et de l'acier. . . 354
Four Shaw et Allis. 356

Pages.
Four De Laval. 356
Procédé de Gysinge. Four Kjellin-Bénédiks 357
Propriétés particulières de l'acier de Gysinge 360
Fours de la Société électro-métallurgique française. 361
Four de Froges pour la production électrique de la fonte. 362
Bessemer électrique Héroult. 365
Haut-fourneau électrique Keller pour la réduction des minerais de fer. . . 366
Four électrique d'affinage. 369
Fabrication électrique de l'acier au moyen de fonte produite par un cubilot ordinaire. 370
Description d'une aciérie électrique, d'après le procédé Keller. 372
Usine électro-métallurgique de Livet. 375
Four Gin, à canal résistant, pour la fabrication électrique de l'acier. . . . 376
Aciers spéciaux. 382
Matériaux du four électrique Gin. 382
Prix de revient de l'acier fabriqué au four à canal par le procédé Gin. . . 383
Four Gin à canaux et à cuvettes. 384
Avantages du procédé Gin pour la fabrication de l'acier. 387
Application du four électrique à cuvettes au traitement direct des minerais. 388
Rendement du four Gin à canaux et à cuvettes. 388
Four électrique Harmet pour la fabrication du fer et de l'acier. 389
Avantages du procédé Harmet. 392
Four Stassano. 394
Four Schneider 396
Four Conley. 397
Four Ruthenburg. 398

CHAPITRE XII

Fabrication au four électrique du silicium et de ses dérivés

Silicium 400
Extraction du silicium des silicates d'aluminium 402
Procédé Scheid. 403
Propriétés du silicium 403
Importance industrielle du silicium. Ferro-siliciums 404
Cupro-silicium (silico-cuivre) 406
Propriétés et volatilisation de la silice dans le four électrique. 407
Siliciure de calcium, $CaSi^2$ 409
Siliciures de fer, FeSi et $SiFe^2$ 411
Siliciures de chrome, Cr^3Si, Cr^2Si, Cr^3Si^2 (Cr^3Si^2) et $CrSi^2$ 413
Action du silicium sur l'argent au four électrique. 415
Siliciure de molybdène, Mo^2Si^3. 416
Siliciures de manganèse, MnSi, Mn^2Si^2 et $MnSi^2$ 417
Siliciure de tungstène, Tu^2Si^3 419
Siliciure de cuivre, Cu^2Si. 420
Siliciure de ruthénium, RuSi. 422
Siliciures de vanadium : 422
1° Siliciure de vanadium de formule VSi^2 423
2° Siliciure de vanadium de formule V^2Si. 425
Siliciure de carbone CSi : 425
1° Combinaison directe du silicium et du carbone 426
2° Cristallisation dans le fer en fusion. 426
3° Réduction de la silice par le charbon 426
4° Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium 427

Pages.
Propriétés du siliciure de carbone. 427
Carborundum 427
Premières recherches de M. Acheson sur le carborundum 428
Préparation industrielle du carborundum dans le four électrique Acheson . 429
Traitement du carborundum après sa fabrication au four électrique. . . . 431
Propriétés et usages du carborundum 432
Siloxicon. 433

CHAPITRE XIII

Application du four électrique à la fabrication de composés spéciaux

Fabrication du verre au four électrique. Généralités 435
Fours électriques Becker pour la fabrication du verre. 437
Fours récents pour la fabrication électro-thermique du verre 440
Four électrique Voelker 444
Four à arc auxiliaire. 446
Four Johann Leïhne. 446
Four Bronn. 447
Alumine, corindon, rubis 449
Alundum. 451
Aluminate de manganèse. 451
Borures alcalino-terreux 452
Borure de calcium, Bo^6Ca 452
Borure de strontium, Bo^6Sr. 453
Borure de baryum, Bo^6Ba 453
Borures de silicium, Bo_3Si et Bo^6Si. 453
Borure de fer, BoFe 455
Borures de nickel, BoNi, et de cobalt, BoCo 457
Borure de carbone, Bo^6C : 458
1° Préparation par union directe du bore et du carbone. 458
2° Préparation par dissolution dans le cuivre et dans l'argent. . . . 459
3° Préparation par dissolution dans le borure de fer. 459
Phosphures, séléniures, arséniures, azotures. 460
Glucine 462
Phosphore. Four électrique Parker et Readmann 464
Procédé de Dile 467
Sulfure de carbone. Four électrique Taylor 468
Procédé Bexeres-Torres 471
Usages du sulfure de carbone 471
Baryte. Sa fabrication au four électrique. Procédé de l'usine de Foligno. . 472
Fabrication de la baryte au four électrique par le procédé Bradley et Jacobs. 473
Cyanate de calcium 475
Arsenic 475
Application de l'arc électrique à la fabrication des nitrates 476

CHAPITRE XIV

Application de l'arc voltaïque au chauffage industriel et au travail des métaux Soudure électrique

Chaudière électrique Ougrimoff. 477
Appareil Neely pour la vaporisation de l'eau par l'arc électrique 481
Calorifère à arc 482

Pages.
Soudure électrique. Historique. Définitions 483
Premiers essais de soudure électrique d'Elihu Thomson. 484
Perfectionnements apportés à ce procédé 486
Applications et avantages du procédé Elihu Thomson 489
Procédé de Bénardos 491
Procédé Bremer 493
Procédé Lagrange et Hoho 494
Modifications apportées au procédé Lagrange et Hoho 497
Procédé Burton 498
Chalumeau à arc système Zerener. 500
Chalumeau électro-magnétique à arc tournant, système Coffin 502
Réparation des chaudières par la soudure électrique 503
Emploi de l'arc électrique comme instrument tranchant 506
Trempe de l'acier. 507
Soudure électrique des rails. 509
Avantages pratiques et économiques de la soudure électrique. 510
Table des matières 513
Table des figures. 523
Index alphabétique 529

TABLE DES FIGURES

Figures.		Pages.
1.	— Montage des résistances dans les appareils de la Gold Car Heating C°.	6
2.	— Appareil portatif de chauffage de la Gold Car Heating C°, monté sur support avec son interrupteur et sa prise de courant	7
3.	— Fer à souder électrique	9
4.	— Calorifère électrique	11
5.	— Fourneau électrique Parvillée (coupe verticale de l'appareil montrant la disposition des résistances de chauffage)	14
6.	— Fer à souder électrique Parvillée	15
7.	— Chauffage électrique de l'eau	17
8.	— Etuve électrique, système Adnet	18
9.	— Four Heraeus à lame de platine pour laboratoire	20
10.	— Four Heraeus à cylindre central prolongé extérieurement	21
11.	— Four Heraeus à fermetures latérales	22
12.	— Four vertical pour laboratoire	24
13.	— Four mobile pour laboratoire	25
14.	— Four électrique pour analyses organiques	26
15.	— Appareil thermo-électrique pour mesurer la température des fours électriques tubulaires	27
16.	— Tableau de mise en marche et de réglage pour four électrique avec voltmètre, rhéostat et disjoncteur automatique à minima	28
17.	— Expérience de Davy	30
18.	— Dispositif permettant de produire un arc voltaïque horizontal	31
19.	— Dispositif permettant de produire un arc voltaïque vertical	33
20.	— Aspect des charbons dans le phénomène de l'arc électrique	35
21.	— Arc électrique produit entre deux charbons négatifs et un positif	41
22.	— Arc électrique produit par l'intersection de deux courants alternatifs diphasés	42
23.	— Action d'un champ magnétique sur l'arc électrique	44
24.	— Brûleur électrique Gérard	47
25.	— Bougie électrique Jablochkoff	50
26.	— Expérience de Reynier sur les charbons métallisés	52
27.	— Action de l'hydrogène sur l'arc électrique (Expérience de M. Berthelot, 1862)	58
28.	— Four à un seul arc et à deux électrodes mobiles (type Moissan)	69
29.	— Coupe d'un four électrique à résistance	71

Figures. Pages.
30. — Four Pichon à charbons horizontaux 73
31. — Four Pichon à charbons inclinés 74
32. — Coupe des charbons du four Pichon 76
33. — Four Siemens à réglage automatique de l'arc 77
34. — Four Siemens à électrode négative refroidie par une circulation d'eau 79
35. — Four Siemens en charbon et à électrodes horizontales 80
36. — Appareil Clerc (Lampe-Soleil) 82
37. — Four Clerc 82
38. — Four Cowles (1885) 83
39. — Four Cowles (1886) 84
40. — Four Cowles (1887) 85
41. — Four Grabau (premier type) 87
42. — Four Grabau (deuxième type) 87
43. — Four Grabau (troisième type) 87
44. — Four Willson 91
45. — Four Willson à anode creuse et cylindrique 94
46. — Four Kiliani 95
47. — Système régulateur du four Kiliani (partie supérieure du four) 95
48. — Four Vincent 96
49. — Four Lelièvre 98
50. — Four Acheson (coupe longitudinale) 100
51. — Four Acheson (coupe transversale) 100
52. — Four Minet 101
53 et 54. — Four Keller à capacités multiples (coupes verticale et horizontale) 102
55 et 56. — Four de l'Electric Reduction C° (coupes verticale et horizontale 105
57. — Four Menges 106
58. — Four Héroult 107
59. — Œuf électrique de M. Berthelot 108
60. — Four en chaux vive de M. Moissan 109
61 et 62. — Modèles de creusets du four Moissan 111
63. — Four Moissan et Violle pour la fusion des métaux 112
64. — Four Moissan et Violle pour les recherches calorimétriques 113
65. — Four à tube de M. Moissan (premier modèle) 117
66. — Four à tube de M. Moissan (deuxième modèle) 118
67. — Four de M. Moissan en marche 120
68. — Four Poulenc et Meslans ouvert 134
69. — Four Poulenc et Meslans fermé 135
70. — Four Poulenc et Meslans (coupe verticale) 136
71. — Four électrique de laboratoire de Ducretet et Lejeune (premier type) 138
72. — Four électrique Ducretet et Lejeune (deuxième type) 140
73. — Four électrique Ducretet et Lejeune à aimant directeur (troisième type) 141
74. — Four à réduction et à distillation (coupe verticale) 142
75. — Four à réduction et à distillation (dispositif d'expérience) 143
76. — Four électrique pour petit laboratoire 144
77. — Four Héroult pour expériences 145
78. — Four Borchers 146
78 *bis*. — Four Steinmetz 147
79. — Refroidissement subit de la fonte de fer liquide dans un bain d'eau froide (Expérience de M. Moissan) 152
80. — Cylindre servant à comprimer du charbon de sucre dans la préparation artificielle du diamant 153

Figures. Pages.
81, 82, 83, 84. — Diamants noirs fortement grossis, obtenus au four électrique 153
85, 86, 87. — Diamants transparents fortement grossis, obtenus au four électrique 154
88, 89. — Diamants transparents fortement grossis, obtenus au four électrique 154
90, 91. — Diamants en forme d'octaèdre à faces courbes et de goutte à pointements octaédriques, obtenus au four électrique 160
92, 93. — Diamants à impressions carrées et en forme de goutte obtenus au four électrique 162
94. — Four électrique Girard et Street pour la fabrication industrielle des charbons électro-graphitiques 165
95 et 96. — Four Bullier pour la préparation industrielle des carbures métalliques (coupes verticale et horizontale des fours) 201
97. — Four Bullier à sole inclinée 203
98. — Fours Borchers pour la préparation des carbures métalliques 207
99. — Echantillons de carbure de calcium 212
100. — Echantillons de carbure de calcium 213
101. — Appareil pour le dosage rapide de la chaux dans le mélange de chaux et de charbon 224
102. — Synthèse de l'acétylène 228
103. — Flamme de l'acétylène 233
104. — Bec à acétylène 234
105. — Récipient à acétylène dissous 235
106. — Appareil pour la préparation du noir d'acétylène 237
107. — Acétylénomètre 239
108. — Four à carbure de calcium à fonctionnement discontinu 242
109. — Four à carbure de calcium à fonctionnement continu 242
110. — Four de la Société des carbures métalliques 245
111. — Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux (coupe de face) 249
112. — Four de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux (coupe latérale) 251
113. — Four Siemens et Halske 254
114. — Coupe de l'électrode du four Siemens et Halske 255
115. — Four continu à courants triphasés 258
116. — Four de l'usine de Spray (coupe latérale) 261
117. — Four de l'usine de Spray (coupe de face) 261
118. — Four du Niagara (coupe latérale) 264
119. — Four du Niagara (coupe de face) 264
120. — Four de Froges 266
121. — Coupe verticale du four de Froges 266
122. — Four Knapp 266
123. — Four Ducasse 278
124. — Vue générale de la salle des fours à carbure de calcium de l'usine de Méran (Tyrol), installée par la compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux 275
125 et 126. — Four électrique pour la fabrication du zinc (coupe longitudinale et horizontale) 285
127. — Four électrique pour la fabrication du zinc (coupe verticale et transversale) 286
128. — Four électrique Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages 292
129. — Four à tube de Moissan pour la préparation du chrome 294
130. — Four Cowles (coupe longitudinale) 319
131. — Four Cowles (coupe verticale) 320

Figures. Pages.
132. — Four Cowles (vue générale d'un ensemble de fours)..... 321
133. — Four Minet à deux électrodes et à source de chaleur extérieure..... 324
134. — Four Minet à une électrode et sans source de chaleur extérieure.... 325
135. — Four Minet à deux électrodes et sans source de chaleur extérieure. 326
136. — Four Willson..... 328
137. — Four Borchers..... 327
138. — Creuset électrique utilisé par M. Héroult dans ses premières recherches sur la fabrication électrolytique de l'aluminium..... 332
139. — Four Héroult..... 333
140. — Four de Froges..... 337
141. — Four de Gooch..... 340
142. — Graphique montrant les variations de résistance à la rupture offertes par de différents alliages métalliques en fonction de la température..... 345
143. — Four Shaw et Allis..... 355
144 et 155. — Four De Laval (coupes verticale et horizontale)..... 356
146 et 147. — Four de Gysinge (système Kjellin-Bénédicks). (Coupes verticale et horizontale)..... 358
148. — Acier d'Osterby (au creuset)..... 359
149. — Acier de Gysinge (électrique)..... 350
150. — Four de Froges..... 363
151. — Bessemer électrique Héroult..... 365
152. — Four électro-métallurgique double Keller..... 367
153. — Four électrique d'affinage..... 369
154. — Haut-fourneau électrique Keller (usine de Livet)..... 371
155. — Four électrique permettant de transformer en acier la fonte brute produite par un cubilot ordinaire..... 373
156. — Haut-fourneau électrique Keller avec four d'affinage monté sur truck mobile..... 374
157. — Usine électro-métallurgique de Livet (Isère) appartenant à la Compagnie électro-thermique Keller, Leleux et C°..... 377
158. — Schéma du four Gin..... 379
159, 160, 161, 162. — Four Gin à canal résistant..... 381
163, 164, 165, 166. — Four Gin à canaux et à cuvettes..... 385
167. — Four Harmet..... 391
168. — Four d'affinage..... 393
169. — Four Stassano (coupe verticale)..... 395
170. — Four Stassano..... 396
171. — Four Conley..... 397
172. — Volatilisation de la silice dans le four électrique..... 407
173. — Sphérules de silice volatilisée..... 408
174 à 178. — Cristaux de siliciure de carbone..... 426
179. — Four à carborundum..... 431
180. — Four électrique pour la fabrication du verre (système Becker)..... 436
187 et 182. — Dispositif des auges destinées à affiner le verre dans le four Becker..... 438
183 et 184. — Modifications apportées au four Becker (coupes longitudinale et transversale du four)..... 439
185. — Four électrique à bougies Jablochkoff pour la fabrication du verre. 441
186 et 187. — Four électrique pour la fabrication du verre (type actuel)..... 442
188. — Four Vœlker..... 444
189. — Four à arc auxiliaire (coupe verticale)..... 445
190. — Four à arc auxiliaire (coupe horizontale)..... 445
191. — Four Johann Leïhne..... 447
192. — Four Bronn..... 449
193. — Four Readmann pour la préparation industrielle du phosphore..... 465

Figures. Pages.
194. — Four Parker pour la préparation industrielle du phosphore..... 466
195 et 196. — Four Taylor pour la préparation du sulfure de carbone..... 469
197. — Chaudière électrique Ougrimoff..... 478
198. — Coupe verticale de la chaudière électrique Ougrimoff..... 480
199. — Chaudière électrique Neely..... 482
200. — Calorifère transportable avec arcs électriques de l'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft..... 483
201. — Fer à souder à arc de l'Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft..... 484
202. — Appareil pour la soudure électrique (système E. Thomson)..... 485
203. — Appareil pour la soudure électrique (système E. Thomson)..... 487
204. — Enclume électrique..... 490
205. — Procédé Bénardos pour effectuer la soudure de deux pièces métalliques au moyen de l'arc électrique..... 491
206. — Appareil Bénardos pour la soudure électrique des métaux..... 491
207. — Schéma d'une installation de soudure électrique (système Bénardos). 492
208. — Appareil protecteur employé dans la soudure par l'arc électrique... 493
209. — Atelier de soudure électrique..... 494
210. — Appareil Lagrange et Hoho..... 496
211. — Appareil Lagrange et Hoho pour le chauffage électrique des rivets.. 497
212 et 213. — Appareil Burton pour la soudure électrique (premier type)... 499
214. — Appareil Burton pour la soudure électrique (deuxième type)..... 499
215. — Appareil Burton pour la soudure électrique (troisième type)..... 500
216. — Chalumeau à arc, système Zerener (petit modèle)..... 501
217. — Chalumeau à arc, système Zerener (grand modèle)..... 501
218. — Pièces métalliques soudées au moyen du chalumeau à arc..... 503
219. — Chalumeau électro-magnétique à arc tournant (système Coffin)..... 504
220. — Trempe électrique de l'acier..... 508
221. — Différentes phases de la soudure électrique de deux barreaux métalliques..... 509

INDEX ALPHABÉTIQUE ET ANALYTIQUE

A

Acétylène. Préparation de l'— par le carbure de calcium, 229. Propriétés physiques de l'—, 229. Propriétés chimiques de l'—, 230. Liquéfaction de l'—, 229. Explosibilité de l'—, 231. Toxicité et impuretés de l'—, 232. Flamme de l'—, 233. Solubilité de l'— dans l'acétone, 234. — dissous, 234. Noir d'—, 236.
Acétylénomètre, 238.
Acheson. Four —, 100, 169, 429. Recherches de — sur le carborundum, 428, 429.
Acides. Action des — sur le carbure de calcium, 216.
Acier. Avantages des fours électriques dans la fabrication du fer et de l'—, 354. — de Gysinge, 360. Fabrication électrique de l'— au moyen de fonte produite par un cubilot ordinaire, 370. Four Gin à canal résistant pour la fabrication électrique de l'—, 376. — spéciaux, 382. Prix de revient de l'— fabriqué au four à canal par le procédé Gin, 383. Four Harmet pour la fabrication de l'—, 389. Trempe électrique de l'—, 507.
Aciérie. Description d'une — électrique, d'après le procédé Keller, 373.
Affinage. Four électrique d'—, 369.
Alcalino-terreux. Métaux —, 277. Borures —, 452.
Alcool. Emploi du carbure de calcium pour préparer l'— absolu, 214.
Alliages. Préparation des — métalliques au moyen du carbure de calcium, 218, — de glucinium, 282, — de vanadium, 289.
Allis. Four Shaw et —, 356.
Aluminate de manganèse, 451.
Alumine, 449. Action de la température du four électrique sur l'—, 125. Réduction de l'— par la chaux et le carbone, 338.
Aluminium. Volatilisation de l'— dans le four électrique, 120. Carbure d'—, 196. Fabrication de l'—, 319. Production de l'— par l'électrolyse de son sulfure, 339. Impuretés de l'— industriel, 341. Propriétés physiques et chimiques de l'—, 342. Propriétés lapidaires de l'—, 344. Usages de l'—, 346. Alliages d'—, 346. Principales usines d'—, 348.
Aluminothermie, 349. Application de l'— à la soudure des métaux, 350.
Alundum, 451.
Amiante. Action de la température du four électrique sur l'—, 123.
Ammonal, 351.
Appareils de chauffage électrique, 5. — utilisant des résistances métalliques en fils nus, 6. — utilisant des fils métalliques enrobés, 9. — utilisant des résistances constituées par des dépôts métalliques, 12. — utilisant des résistances non métalliques placées à l'air libre, 13. — utilisant des résistances placées dans le vide, 15. — utilisant des résistances liquides, 16. — utilisant des lampes à incandescence, 17.
Arc voltaïque. Définitions et généra-

lités sur l'—, 30. Description et aspect de l'—, 32. — horizontal, 32. — vertical, 32. Transport de la matière dans l'—, 34. Constitution de l'—, 35. Zones de l'—, 36. Recherches de M. Thomas sur la constitution de l'—, 37. — sous pression, 38. Produits de la combustion de l'—, 38. Force contre-électromotrice de l'—, 39. — à courant alternatif, 39. — triphasé, 41. — à plusieurs courants, 42. Variations d'éclat de l'— à courant alternatif, 43. Action d'un champ magnétique sur l'—, 44. Constitution des charbons à —, 44. Perfectionnements apportés au fonctionnement de l'—, 48. — entre deux tiges métalliques, 55. — au mercure, 55. Intensité lumineuse de l'—, 56. Action de l'hydrogène sur l'—, 58. Température de l'—, 58. Fours à —, 67. Application de l'— à la fabrication des nitrates, 476. Vaporisation de l'eau au moyen de l'—, 481. Calorifère à —, 482. Chalumeau à —, système Zerener, 500. Chalumeau électro-magnétique à — tournant, 502. Emploi de l'— comme instrument tranchant, 506. Four à — auxiliaire pour la fabrication du verre, 446.

Arcoscope, 43.

Argent. Volatilisation de l'— dans le four électrique, 119. Action du silicium sur l'—, dans le four électrique, 415.

Arsenic. Préparation de l'— au four électrique, 475.

Arséniures métalliques, 460.

Azotures métalliques, 460.

B

Baryte. Action de la température du four électrique sur la —, 125. Préparation de la — au four électrique, 472.

Baryum, 277.

Becker. Fours — pour la fabrication électrothermique du verre, 437.

Bénardos. Procédé — pour la soudure électrique, 490.

Bénédicks. Four —, 357.

Bessemer. Appareil — électrique, système Héroult, 365.

Bexeres-Torres. Procédé — pour la préparation du sulfure de carbone, 471.

Borchers. Four —, 146, 207, 328.

Bore. Déplacement du carbone par le —, 173.

Borures alcalino-terreux, 452. — de silicium, 453. — de fer, 455. — de nickel et de cobalt, 457. — de carbone, 458.

Bougie Jablochkoff, 49.

Bradley. Four — pour la préparation de la baryte, 473.

Bremer. Procédé — pour la soudure électrique, 493.

Bronn. Four — pour la fabrication du verre, 448.

Bullier. Fours — pour la préparation industrielle des carbures métalliques, 200.

Burton. Procédé — pour la soudure électrique, 498.

C

Calcium, 277. Siliciure de —, 409. Carbure de —, 209.

Carbone. Cristallisation du — sous l'action de dissolvants métalliques, 161. Vaporisation du —, 170. Condensation de la vapeur de —, 172. Déplacement du — par le bore et le silicium, 173. Siliciure de —, 425. Borure de —, 458. Sulfure de —, 468.

Carborundum, 427. Four à —, 429.

Carbures. Recherches de Moissan sur les — métalliques, 176. Classification des — métalliques, 177. Procédés de préparation des — métalliques au four électrique, 178. — de fer, 179. — de chrome, 181. — de molybdène, 182. — de tungstène, 183. — de vanadium, de zirconium et de titane, 185. — doubles, 187. — alcalino-terreux, 191. — de lithium, 190. — de cérium, 192. — de lanthane, de néodyme et de praséodyme, 193. — de samarium, d'yttrium et de thorium, 195. — d'aluminium, 196. — de glucinium, 198. — de manganèse et d'uranium, 199. — Fours Bullier pour la préparation industrielle des — métalliques, 200. Dissociation de quelques — dans le four électrique, 205. Action de quelques — métalliques sur l'eau froide, 204. Four Borchers pour la préparation des — métalliques, 207. Four de la Société des — métalliques, 243.

Carbure de calcium. Premières recherches sur le —, 209. Propriétés physiques du —, 211. Propriétés chi-

miques du —, 213. — Emploi du — pour préparer l'alcool absolu, 215. Pouvoir réducteur du —, 217. Procédés de fabrication des métaux et alliages au moyen du —, 218. Emploi du — comme phylloxéricide, 219. Impuretés du —, 221. Action de l'eau sur le —, 214. Applications du —, 226. Préparation de l'acétylène par le —, 229. Préparation industrielle du —, 241. Classification des fours à —, 242. Préparation du — pur avec des matières premières impures, 243. L'industrie du — dans les pays étrangers, 271. Principaux centres producteurs de —, 273.

Cérium. Carbure de —, 192.

Chalumeau à arc, système Zerener, 500. — électro-magnétique à arc tournant, système Coffin, 502.

Champ magnétique. Action d'un — sur l'arc électrique, 44.

Charbons. Constitution des — à arc, 44. Usure des —, 47. — métallisés, 51. — électro-graphitiques, 164. Propriétés des — électro-graphitiques, 167. — pour fours électriques et pour électrolyse, 168.

Charpy, 18.

Chaudière électrique Ougrimoff, 477.

Chauffage électrique, 5. — électrique de l'eau, 16.

Chaux vive. Action de la température du four électrique sur la —, 122, 124. Propriétés de la — en fusion dans le four électrique, 126.

Chrome, 293, 296. Procédé Fievet et Germot pour l'obtention du — au four électrique, 296. Carbures de —, 181. Siliciures de —, 413.

Clerc. Four —, 81.

Cobalt. Borure de —, 457.

Coffin. Chalumeau à arc, système —, 502.

Combustion. Produits de la — de l'arc électrique, 38.

Composés réfractaires. Volatilisation des — dans le four électrique, 119.

Conley. Four —, 397.

Corindon, 449.

Corubis, 349.

Côte. Four — et Pierron pour la fabrication du zinc, 285.

Cowles. Fours —, 83, 320.

Cuivre. Volatilisation du — dans le four électrique, 119. Fabrication du — au four électrique, 308. Siliciure de —, 419.

Cupro-silicium, 406.

D

Davy. Expérience de l'arc voltaïque par —, 31.

Diamant. Reproduction artificielle du — au four électrique, 148. — noirs et — transparents obtenus par Moissan, 153.

Dile. Procédé de — pour la préparation du phosphore au four électrique, 467.

Dissociation de quelques carbures métalliques dans le four électrique, 205.

Dosage de la chaux dans le mélange des matières premières du carbure de calcium, 225.

Ducasse. Four —, 269.

Ducretet. Fours — et Lejeune, 137.

E

Eau. Action de quelques carbures sur l'— froide, 204. Action de l'— sur le carbure de calcium, 214.

Electric Reduction C°. Four de l'—, 105.

Electrolyse. Charbons pour l'—, 168.

Electro-sidérurgie. Considérations générales sur l'—, 353.

Etain. Volatilisation de l'— dans le four électrique, 120.

Explosibilité de l'acétylène, 231.

F

Fer. — Ferro-chrome, 297. Volatilisation du — dans le four électrique, 121. Carbure de —, 179. — à souder électrique, 6. Fabrication du — et de l'acier au four électrique, 354. Siliciures de —, 411. Ferro-siliciums, 404. Borure de —, 455.

Féry. Recherches de — sur la température de l'arc voltaïque, 63.

Fievet. Procédé — et Germot pour l'obtention du chrome au four électrique, 296.

Flamme de l'acétylène, 232.

Flums. Four à carbure de l'usine de —, 255.

Foligno. Procédé de — pour la préparation industrielle de la baryte au four électrique, 472.

Fonte. Fabrication électrique de la —, 362.

Fours électriques. — tubulaires à fil de platine pour laboratoire, 18. — à lame de platine, 19. — Heraeus, 20. — horizontaux, 22. — verticaux, 23. Avantages des — tubulaires, 24. Calcination et analyse des substances organiques à l'aide des — tubulaires, 25. Mesure de la température des — tubulaires, 27. Classification des — industriels, 66. — à arc, 67. — à résistance, 70. — à incandescence ou à résistance superficielle, 71. — à induction, 72. — Pichon, 72. — de Siemens, 77. — Louis Clerc, 81. — Cowles, 83, 320. — Grabau, 86. — Willson, 88, 327. — Kiliani, 95. — Vincent, 96. — Lelièvre, 97. — Achessor, 100, 169. — Keller à capacités multiples, 101. — de l'Electric Reduction C°, 105. — Menges, 106. — Héroult, 107, 330. — en chaux vive de Moissan, 109. — Moissan et Violle pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques, 112 — en calcaire et en magnésie, 114. — à tube, 115. Volatilisation rapide des métaux dans le — Moissan, 118. Action de la température du — sur les oxydes métalliques, 124. Propriétés de la chaux en fusion dans le —, 126. Propriétés nouvelles des sulfures métalliques dans le —, 128. — Poulenc et Meslans, 133 — Ducretet et Lejeune, 137. — à réduction et à distillation, 142. — pour petit laboratoire, 144. — Héroult pour expériences, 146. — Borchers, 147, 329. Préparation du graphite au —, 159. — Girard et Street pour la transformation du carbone en graphite, 169. Procédés de préparation des carbures au —, 178. — de Bullier pour la préparation industrielle des carbures métalliques, 200. Dissociation de quelques carbures métalliques dans le —, 205. — Borchers pour la préparation des carbures métalliques, 207. Travaux effectués sur le carbure de calcium par Moissan au —, 210. — Steinmetz, 147 — Classification des — à carbure de calcium, 242. — de la Société des carbures métalliques, 243. — de la Compagnie électro-métallurgique des procédés Gin et Leleux, 248. — Siemens et Halske, 253. — de l'usine de Flums (Suisse), 255. — à courants triphasés de la Société piémontaise pour la fabrication du carbure de calcium, 258. — de l'Usine de Spray, 260. — du Niagara, 263. — de Froges, 265, 362. — Knapp, 266. — Ducasse, 269. — Côte et Pierron pour la fabrication du zinc, 285. — Gin pour la fabrication du vanadium et de ses alliages, 290. Procédé Fievet et Germot pour l'obtention du chrome au —, 296. — Minet, 322. — Gooch, 339. Avantages des — dans la fabrication du fer et de l'acier, 354 — Shaw et Allis, 356. — De Laval, 356. — Kjellin-Bénédicks, 357. — de la Société électro-métallurgique française, 361. — d'affinage de la fonte, système Keller, 369. — Gin à canal résistant pour la fabrication électrique de l'acier, 376. — Matériaux du — Gin, 382. — Gin à canaux et à cuvettes, 384. — Rendement du — Gin, 388. — Harmet pour la fabrication du fer et de l'acier, 389. — Stastano, 394. — Schneider, 396. — Cowley, 397. — Ruthenburg, 398. Propriétés et volatilisation de la silice dans le —, 407. — à carburundum, 429. Fabrication du verre au —, 435. — Becker pour la fabrication du verre, 437. — récents pour la fabrication électro-thermique du verre, 440. — Vœlker, 444. — à arc auxiliaire, 446. — Johann Leïhne, 446. — Bronn, 448. — Readmann pour la préparation industrielle du phosphore, 464. — Taylor pour la préparation industrielle du sulfure de carbone, 468. — pour la fabrication de la baryte, 472, — Bradley et Jacobs, 473.

Fourneau. Haut. — électrique Keller pour la réduction des minerais de fer, 366.

Froges. Fours de —, 265, 362.

G

Germot. Procédé Fievet et — pour l'obtention du chrome au four électrique, 296.

Gin. Four — et Leleux pour la fabrication industrielle du carbure de calcium, 248. Procédé — pour l'électro-métallurgie du manganèse, 279. Four — pour la préparation du vanadium et de ses alliages, 290. Four — à canal résistant pour la fabrication de l'acier, 376. — Gin à canaux et à cu

vettes, 384. Avantages du procédé — pour la fabrication de l'acier, 387.
Glucine. 462.
Glucinium, 282. Alliages de —, 282.
Gooch. Four —, 339.
Grabau. Fours —, 86.
Graphite. Préparation du — au four électrique, 159. Fours électriques Girard et Street pour la transformation du carbone en — 164. Four Acheson pour la transformation du carbone en —, 169. — foisonnants, 163.
Graphitiques. Oxydes —, 159.
Gysinge. Four de — pour la fabrication de l'acier, 357.

H

Halske. Four Siemens et —, 253.
Harmet. Four — pour la fabrication du fer et de l'acier, 389. Avantages du procédé —, 392.
Haut-fourneau électrique Keller pour la réduction des minerais de fer, 366.
Heraeus. Fours —, 20.
Héroult. Fours — 107, 330. Four — pour expériences, 146. Bessemer électrique —, 365.
Hoho. Procédé Lagrange et — pour la soudure électrique, 494.
Hydrogène. Action de l' — sur l'arc électrique, 59.

I

Impuretés de l'aluminium industriel, 341, — du carbure de calcium industriel, 221.
Incandescence. Fours à —, 71.
Induction. Fours à —, 72.
Industrie du carbure de calcium dans les pays étrangers, 271.
Intensité d'un courant, 2. — lumineuse de l'arc voltaïque, 56.

J

Jablochkoff. Bougie —, 49. Fours électriques pour la fabrication du verre, fonctionnant au moyen de bougies —, 440.
Jacobs. Four — pour la préparation de la baryte, 473.

K

Keller. Four — à capacités multiples, 101. Haut-fourneau électrique — pour la réduction des minerais de fer, 366. Description d'une aciérie électrique d'après le procédé Keller, 373.
Kiliani. Four —, 95.
Knapp. Four —, 266.

L

Lagrange. Procédé — et Hoho pour la soudure électrique, 494.
Lampe-Soleil, 81.
Lanthane. Carbure de —, 193.
Lapidaires. Propriétés — de l'aluminium, 344.
De Laval. Four —, 356.
Le Chatelier. Pyromètre thermo-électrique de — 27. Recherches de — sur la température de l'arc voltaïque, 63.
Lehmann-Richter. Recherches de — sur les zones de l'arc voltaïque, 36.
Leïhne. Four — pour la fabrication du verre 446.
Lejeune. Four Ducretet et —, 137.
Leleux. Four Gin et —, 248.
Lelièvre. Four —, 97.
Liquéfaction de l'acétylène, 229.
Livet. Usine électro-métallurgique de —, 375.

M

Magnésie. Action de la température du four électrique sur la —, 122, 125.
Manganèse. Volatilisation du — dans le four électrique, 121. Carbure de —, 199. Préparation du — au four électrique, 278. Electro-métallurgie du — par le procédé Gin, 279. Siliciures de —, 416. Aluminate de —, 451.
Menges. Four —, 106.
Mercure. Arc au —, 55. Préparation du — au four électrique, 313.
Meslans. Four Poulenc et, 133.
Métaux. Préparation des — par le carbure de calcium, 218. — Alcalino-terreux, 277.
Minet. Fours —, 101, 322.
Minerais. Traitement direct des — au moyen du four électrique à canaux et à cuvettes, système Gin, 388.
Moissan. Four en chaux vive de —, 109. Fours — et Violle pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques, 112. Travaux de —, sur la préparation artificielle du diamant au

four électrique, 148, 156. Recherches de —, sur les carbures métalliques, 176. Recherches de —, sur la préparation du carbure de calcium pur et cristallisé au four électrique.
Molybdène. Carbure de —, 182. Préparation du — au four électrique, 302. Siliciure de —, 415.
Moody. Recherches de Tucker — et sur la réduction de l'alumine par la chaux et le carbone, 338.
Mourlot. Recherches de —, sur les propriétés nouvelles des sulfures métalliques dans le four électrique, 128.

N

Neely. Appareil — pour la vaporisation de l'eau au moyen de l'arc électrique, 481.
Néodyme. Carbure de —, 193.
Niagara. Fours du —, 263.
Nickel, 287. Borure de, — 457.
Niobium, 307.
Nitrates. Application de l'arc électrique à la fabrication des —, 476.
Noir d'acétylène, 236.

O

Œuf électrique, 108.
Or. Volatilisation de l' — dans le four électrique, 121.
Ougrinoff. Chaudière électrique, 477.
Oxydes graphitiques, 139. Action de la température du four électrique sur les oxydes métalliques, 124.

P

Parker. Four — pour la préparation du phosphore, 464.
Phosphore, 464.
Phosphures métalliques, 460.
Pichon. Four —, 72.
Pierron. Four Côte et — pour la fabrication du zinc, 285.
Platine. Volatilisation du — dans le four électrique, 119.
Poulenc. Four — et Meslans, 133.
Praséodyme. Carbure de —, 193.
Pression. Arc voltaïque sous —, 38.
Pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier, 27.
Pyrophosphate de magnésium. Action de la température du four électrique sur le —, 123.

R

Rails. Soudure électrique des —, 509.
Readmann. Four — pour la préparation du phosphore, 464.
Régions lumineuses et région sombre de l'arc voltaïque, 35.
Résistance d'un conducteur, 2. — métallo-céramiques, 13. Fours à —, 70.
Rubis. Préparation du — au four électrique, 449.
Ruthenburg. Four —, 398.
Ruthénium. Siliciure de —, 420.

S

Salguès. Procédé — pour la fabrication industrielle du zinc au four électrique, 283.
Samarium. Carbure de —, 195.
Scheid. Procédé — pour la préparation du silicium, 403.
Schneider. Four —, 396.
Séléniures métalliques, 460.
Shaw. Four — et Allis, 356.
Siemens. Fours — 77. Four — et Halske, 253.
Silice. Volatilisation de la — dans le four électrique, 123, 407.
Silichromite, 297.
Silicium. Déplacement du carbone par le —, 173. Préparation du — au four électrique, 400. Extraction du — des silicates d'aluminium, 402. Propriétés du —, 403. Importance industrielle du —, 404. Action du — sur l'argent, au four électrique, 415. Borure de —, 453.
Siliciures. — De calcium, 409. — de fer, 411. — de chrome, 413. — de molybdène, 415. — de manganèse, 416. — de tungstène, 417. — de cuivre, 419. — de ruthénium, 420. — de vanadium, 422. — de carbone, 425.
Silico-cuivre, 406.
Siloxicon, 433.
Soudure électrique, 483. — système Thomson, 484. Réparation des chaudières par la —, 503. — des rails, 509. Avantages pratiques et économiques de la —, 510.
Spray. Fours à carbure de l'usine de —, 260.
Stassano. Four —, 394.
Steinmetz. Four —, 147.
Strontiane. Action de la température

du four électrique sur la —, 125.
Strontium, 277.
Sulfure. — de carbone, 468. Propriétés nouvelles des — métalliques dans le four électrique, 128. Production de l'aluminium par l'électrolyse de son —, 339.

T

Tantale. Préparation du — au four électrique, 303.
Taylor. Four — pour la préparation industrielle du sulfure de carbone, 468.
Température des conducteurs, 4. Mesure de la — des fours électriques tubulaires, 27. — de l'arc voltaïque, 58.
Thermite, Thermite-silicium, 350.
Thomas. Recherches de — sur la constitution de l'arc électrique, 37.
Thomson. Soudure électrique, système —, 484.
Thorium, 314. Carbure de —, 195.
Titane, 305. Carbure de —, 185.
Tucker. Recherches de — et Moody sur la réduction de l'alumine par la chaux et le carbone, 338.
Tungstène, 300. Carbure de —, 183. Siliciure de —, 417.

U

Unités. — électriques, 3. — mécaniques, 5. — thermiques, 5.
Uranium. Volatilisation de l'— dans le four électrique, 121. Carbure d'—, 199. Préparation de l' — au four électrique, 298.
Usure des charbons dans le phénomène de l'arc voltaïque, 47.

V

Vanadium. Carbure de —, 185. Préparation du — dans le four électrique, 287. Alliages de —, 289. Siliciure de —, 422. Four Gin pour la fabrication du — et de ses alliages, 290.
Vapeur. Condensation de la — de carbone, 172.
Vaporisation du carbone, 170.
Variations d'éclats de l'arc à courant alternatif, 43.
Verre. Fabrication du — au four électrique, 435. Fours Becker pour la fabrication du —, 437. Four Wœlker pour la fabrication du —, 444. Four à arc auxiliaire pour la fabrication du —, 446. Four Brown pour la fabrication du —, 447. Four Johann Leihne pour la fabrication du —, 446.
Vincent. Four —, 96.
Violle. Recherches de — sur la température de l'arc voltaïque, 60. Fours Moissan et — pour la fusion des métaux et les recherches calorimétriques, 112.
Vœlker. Four — pour la fabrication du verre, 444.
Volatilisation. — rapide des métaux dans le four Moissan, 118. — de la silice dans le four électrique, 407.

W

Wanner. Recherches de — sur la température de l'arc voltaïque, 63.
Willson. Recherches de — sur la température de l'arc voltaïque, 63. Fours —, 88, 327.

Y

Yttrium. Carbure d'—, 195.

Z

Zerener. Chalumeau à arc, système —, 500.
Zinc. 283. Electrométallurgie du —, 285.
Zircone. Action de la température du four électrique sur la —, 122.
Zirconium. Préparation du — au four électrique, 314. Carbure de —, 185.
Zones de l'arc voltaïque, 36.

TOURS. — IMP. DESLIS FRÈRES, RUE GAMBETTA, 6.

89089715791
B89089715791A

89089715791

b89089715791a